

DIE ELEKTROSORPTION VON WASSERSTOFF
AN PLATIN, IRIDIUM, GOLD UND DER EINFLUSS
VORAUSGEHENDER ANODISCHER OXYDATION

von

Franz Richter

aus

Treppendorf/Bayreuth

1980 № 190



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546212_0024

DIE ELEKTROSORPTION VON WASSERSTOFF AN PLATIN, IRIDIUM, GOLD UND DER EINFLUSS VORAUSGEHENDER ANODISCHER OXYDATION

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt
von

Franz Richter

aus
Treppendorf/Bayreuth

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaft-
lichen Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung:

15.2.1980

Vorsitzender der Promotionskommission:

Professor Dr. G. Wedler

Erstberichterstatter:

Professor Dr. H. Göhr

Zweitberichterstatter:

Professor Dr. W. Jaenicke

Die vorliegende Arbeit wurde in der Abteilung Elektrochemie des Institutes für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg in der Zeit von Juni 1974 bis Dezember 1979 angefertigt.

Herrn Professor Dr. H. Göhr danke ich für die Themastellung sowie für seine Unterstützung bei der Klärung vieler grundlegender Fragen. Zu Dank verpflichtet bin ich auch meinem Kollegen Herrn C.A. Schiller, der mir seine Rechenprogramme zur Verfügung gestellt hat.

Herrn P. Pluschke aus unserem Institut danke ich für analytische Arbeiten.

Inhaltsverzeichnis

	<u>1. Zusammenfassung</u>	Seite	4
	<u>2. Einleitung und Problemstellung</u>		6
	<u>3. Literaturübersicht zur Wasserstoff-Elektrosorption an Pt, Ir, Au</u>		9

A l l g e m e i n e s

	<u>4. Prinzip des Impedanzmeßverfahrens</u>		14
	<u>5. Auswertung von Impedanzspektren</u>		16

E x p e r i m e n t e l l e s

	<u>6. Impedanzmeßanlage</u>		18
	6.1. Elektrischer Teil		18
	6.2. Meßgenauigkeit		20
	6.3. Meßfehler durch ungeeignete Meßzellen		22
	6.4. Meßzelle mit ruhender Versuchselektrode		25
	6.5. Meßanordnung mit rotierender Versuchselektrode		27
	6.6. Meßzelle mit rotierender Versuchselektrode		28
	<u>7. Andere angewandte elektrochemische Meßverfahren</u>		32
	7.1. Nichtperiodische Stromspannungskurven		32
	7.2. Zyklische Voltammetrie		32
	7.3. Polarographie		32
	<u>8. Substanzen und deren Vorbehandlung</u>		33
	8.1. Versuchselektroden		33
	8.2. Elektrolytlösungen		33

E r g e b n i s s e

9. Stromlose Ruhepotentiale

9.1. Platinelektroden bei Raumtemperatur	35
9.2. Iridiumelektroden bei Raumtemperatur	36
9.3. Goldelektroden bei Raumtemperatur	36
9.4. Schlußfolgerungen	36

10. Wasserstoff-Elektrosorption an Platin

10.1. Reaktion und Potentialbereich	37
⁺ 10.2. Impedanzspektren bei Raumtemperatur	38
10.2.1. Potentialabhängigkeit der Impedanz an ruhenden Elektroden	41
10.2.2. Auswirkung anodischer Aktivierung unterschiedlicher Intensität auf die Impedanz ruhender Elektroden	44
10.2.3. Zeitabhängigkeit der Impedanz an ruhenden Elektroden bei festgehaltenem Potential	50
10.2.4. Vergleich der zeitabhängigen Impedanz von ruhenden mit bewegten Elektroden bei festgehaltenem Potential	55
⁺ 10.3. Versuche zur Identifizierung des Verursachers der Warburg-Impedanz	57
10.4. Abhängigkeit der Parameter der Faraday-Impedanz von Potential und Zeit	68
10.5. Abhängigkeit der kinetischen Parameter der Faraday-Impedanz vom pH-Wert	72
10.6. Modellvorstellungen für einfache Elektrosorptionsprozesse	74
10.7. Modelle für Kopplung von H-Elektrosorption mit Oxidumsatz	78
10.8. Vergleich der theoretischen mit den gemessenen Impedanzspektren	84
⁺ 10.9. Interpretation der experimentellen Ergebnisse mit dem Modell der Verdrängungsadsorption	87
10.10. Vergleich mit bisherigen Ergebnissen an Platinelektroden	92

⁺ Die bezeichneten Abschnitte sind bereits veröffentlicht [103].

<u>11. Wasserstoff-Elektrosorption an Iridium</u>	98
11.1. Impedanzspektren bei Raumtemperatur	98
11.2. Diskussion	101
<u>12. Wasserstoff-Elektrosorption an Gold</u>	102
12.1. Impedanzspektren bei Raumtemperatur	102
12.2. Diskussion	105
<u>13. Untersuchungen an Pt, Ir und Au im Doppelschicht- und Oxidschicht- bereich des Potentials</u>	107
13.1. Zyklische Voltammetrie	107
13.2. Impedanzspektren an Pt- und Ir-Elektroden bei Raumtemperatur	111
13.3. Diskussion	115
13.4. Aussagen zur Oberflächenrauigkeit	118
<u>14. Die Sauerstoffelektrode an Platin und Iridium</u>	121
14.1. Impedanzspektren an Pt und Ir bei Raumtemperatur	121
14.2. Diskussion	123

A n h a n g

<u>15. Liste häufig verwendeter Symbole</u>	126
<u>16. Literaturverzeichnis</u>	128

1. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit berichtet über kinetische Untersuchungen zur Wasserstoff-Elektrosorption an glatten Platin-, Iridium- und Goldelektroden mittels Impedanzspektren im Frequenzbereich von 10 Hz bis 100 KHz.

Platin- und Iridiumelektroden:

Die Faraday-Impedanz entspricht in verschiedenen sauren und alkalischen Lösungen von 0,1 bis 0,35 V stets in guter Näherung der Serienschaltung eines Widerstandes R , einer Kapazität $1/(i\omega C)$ und einer Warburg-Impedanz $A/\sqrt{i\omega}$. Die Potentialabhängigkeit von R und C bei gleicher Vorbehandlung der Elektrode läßt darauf schließen, daß R dem Durchtritt und C der Änderung des H-Bedeckungsgrades zuzuordnen ist.

Nach Versuchen an rotierenden Scheibenelektroden rührt A von der Diffusion einer Spezies S in die Lösung her. S wird durch anodische Oxydation an der Metalloberfläche regeneriert. Bei tieferen Potentialen findet Auflösung und Abdiffusion von S statt.

Mit diesen und anderen experimentellen Befunden ist nur ein lösliches Metalloxid verträglich, das offensichtlich die Kinetik der H-Elektrosorption entscheidend beeinflusst:

- Die anodische "Aktivierung" beruht demnach auf der Bildung erheblicher Oxidmengen in einer Oberflächenschicht des Metalls. Bei tieferen Potentialen wird dieses Oxid partiell reduziert unter Bildung eines oxidischen Zwischenprodukts S niedriger Oxydationszahl. Diese Substanz S beschleunigt die Volmer-Reaktion. (Auch in anderen Arbeiten wurde gefunden, daß "halbreduzierte" Platinoxide als Katalysator für Redoxreaktionen wirken).
- Das allmähliche Abklingen der katalytischen Aktivität der Elektroden wird durch irreversiblen Verbrauch dieser Substanz S erklärt, eine "Vergiftung" der Oberfläche braucht hierfür nicht angenommen zu werden.
- Platinverluste bei kathodischer Polarisation, die bisher ungeklärt waren, kommen durch Auflösung der platinhaltigen oxidischen Substanz S in der Lösung zustande.
- Mit der Auflösung der Substanz S ist eine Einebnung der durch anodische "Aktivierung" aufgerauten Platinoberfläche verbunden.

Für die Kopplung der H-Elektrosorption mit der Diffusion von S werden Mechanismen diskutiert, von denen ein Modell, das die Verdrängung von S durch Elektrosorption von Wasserstoff annimmt, die Potential- und Zeitabhängigkeit der kinetischen Parameter der Faraday-Impedanz zutreffend wiedergibt.

Impedanzspektren sind im sogenannten "Doppelschichtbereich" des Potentials vom gleichen Typ wie im "Oxidschichtbereich". Sie können von 0,35 bis 1,4 V durch verlustbehaftete Kapazitäten mit im Rahmen der Meßgenauigkeit frequenzunabhängigen Verlustwinkel befriedigend simuliert werden. Das Auftreten eines solchen Impedanzelementes kann der Anwesenheit einer Deckschicht (Oxidschicht) mit einem Gradienten der Leitfähigkeit zugeschrieben werden. Potentiodynamische Strom-Spannungskurven und Verlustwinkel der Doppelschichtkapazität auch bei Potentialen der H-Elektrosorption legen nahe, daß die Elektrodenoberfläche in der Regel eine Oxidschicht trägt, die kathodisch nur langsam bis zum Metall reduziert wird. Impedanzelemente, die auf eine Elektrosorption von Sauerstoff im engeren Sinne hinweisen, wurden nicht beobachtet.

Goldelektroden:

An polierten sowie an anodisch oxidierten Goldelektroden in schwefelsaurer Lösung findet H-Elektrosorption nur in geringem Ausmaß statt. Legt man der Auswertung von Impedanzspektren an Gold die gleichen Modelle für die Faradayimpedanz wie bei Pt- und Ir-Elektroden zugrunde, so ergeben sich vergleichsweise große Reaktionshemmungen und sehr kleine Mengen löslicher Goldoxide.

2. Einleitung und Problemstellung

Die Wasserstoffelektrode ist aufgrund ihres oft reversiblen Ablaufs und ihrer großen technischen Bedeutung die wohl am meisten untersuchte Elektrode überhaupt.

Zwei Probleme stehen dabei in den letzten Jahren im Vordergrund:

1. Die Suche nach technisch brauchbaren Elektrokatalysatoren, die je nach Verwendungszweck die Reaktionsgeschwindigkeit beschleunigen (Wasserelektrolyse, Brennstoffzellen) bzw. hemmen (z.B. in Batterien).
2. Die kathodische Adsorption von Wasserstoff auf der Elektrodenoberfläche ("Volmer-Reaktion"), die als Teilschritt der Wasserstoffentwicklung betrachtet wird.

An einigen glatten Edelmetallelektroden (Pt, Ir, Rh) gehen Ladungsmengen, die für eine Potentialänderung zwischen 0,1 und 0,3 V erforderlich sind, weit über Beträge hinaus, die für eine Aufladung der elektrochemischen Doppelschicht in Frage kommen. Der größte Teil des Stroms wird daher der kathodischen Adsorption von Wasserstoffionen zugeschrieben, die dabei weitgehend entladen werden ("Elektrosorption"). Über Arbeiten zu diesem Thema finden sich ausführliche Reviews von A.N. Frumkin [1] und R. Woods [2].

Trotz vieler Untersuchungen, die meisten davon mit thermodynamischer Zielrichtung, sind wichtige Details ungeklärt [2].

Anhand von Messungen des Stroms und des Elektrodenwiderstandes bei schneller Veränderung des Potentials ("Dreiecksspannungsdiagramme" [16-19], "Impedanz" [3-6]) wird verschiedentlich auf unterscheidbare Adsorptionszustände geschlossen. Hierbei ist jedoch die Bestimmung thermodynamischer Daten ohne die Kenntnis kinetischer Parameter oft nicht möglich. Da spezielle Untersuchungen zur Kinetik der H-Elektrosorption bisher nicht vorliegen und darüberhinaus Aussagen über die Reaktionsgeschwindigkeit für die Anwendung wohl von größerem Nutzen sein dürften, soll sich die vorliegende Arbeit vor allem mit kinetischen Problemen beschäftigen.

Obwohl die komplizierte Frequenzabhängigkeit der Elektrodenimpedanz durchaus auf bisher nicht identifizierte Reaktionsschritte hindeutet, werden in früheren Arbeiten oft nur die denkbar einfachsten Modellvorstellungen über den Mechanismus zugrundegelegt [4-7]. Außerdem bleiben Auswirkungen

vorausgehender elektrochemischer oder chemischer Prozeduren ("Aktivierung") auf die H-Elektrosorption unberücksichtigt [3-9].

In der vorliegenden Arbeit soll daher untersucht werden, ob und wie sich Reaktionshemmungen und die potentialabhängige Veränderung des H-Bedeckungsgrades in Impedanzelementen äußern. Für Untersuchungen wurden ausgewählt einerseits Platin und Iridium als Beispiele für Edelmetalle mit bekannt guten elektrokatalytischen Eigenschaften und andererseits Gold als Beispiel für ein Edelmetall mit hoher Wasserstoffüberspannung. Insbesondere soll interessieren, welchen Einfluß die übliche Aktivierung [6, 11, 66] der Elektroden durch vorausgehende anodische Strombelastung hat.

Es ist nicht überraschend, daß bisher kaum systematische Untersuchungen über das Abklingen der Aktivität vorliegen. Der experimentelle Aufwand für einen weiteren Parameter, nämlich der Zeit, war bisher bei punktwiser Messung der frequenz- und potentialabhängigen Elektrodenimpedanz unvertretbar hoch. Gerade hierfür eignet sich eine in unserer Arbeitsgruppe entwickelte Impedanzspektrenmethode, denn sie gestattet, auch kontinuierliche Veränderungen der Elektrodenimpedanz bequem zu verfolgen [29, 30].

An den Potentialbereich der H-Elektrosorption schließt sich bei zunehmend höheren Elektrodenpotentialen nacheinander der Bereich der "reinen" Doppelschichtaufladung, des Oxidschichtwachstums, und schließlich der Sauerstoffentwicklung an.

Für die vorliegende Arbeit sind anodische Elektrodenprozesse durch ihren Zusammenhang mit der anodischen Aktivierung von Bedeutung.

Bisherige Aussagen zur anodischen Sauerstoff-Chemisorption und Oxidbildung beschränken sich im wesentlichen auf Ladungsbilanzen [14, 65], die kaum weitere Aussagen über die Art der Prozesse zulassen. Auch bei früheren Impedanzmessungen an anodisch belasteten Edelmetallelektroden [10, 97] sind potential- und frequenzabhängige Veränderungen einer "Polarisationskapazität" so wenig charakteristisch, daß sie nicht sicher dem Aufbau oder Abbau sauerstoffhaltiger Oberflächenschichten

zugeordnet werden können. Messungen kontinuierlicher Impedanzspektren, wie sie mit der vorgesehenen Meßapparatur möglich sind und ihre Auswertung mit einem Simulationsverfahren [31, 32] ermöglichen dagegen eine genaue Analyse der Frequenzabhängigkeit der Impedanz.

Weitere Untersuchungen am Ruhepotential und bei anodischer Belastung sollten daher auch zu einer besseren Beschreibung des dynamischen Verhaltens führen als in den vergleichbaren früheren Arbeiten zur Sauerstoffbelegung von Edelmetallen.

3. Literaturübersicht zur Wasserstoff-Elektrosorption an Pt, Ir und Au

Impedanzmessungen:

Von verschiedenen Autoren wurden in Abhängigkeit vom Potential U Messungen der Elektrodenimpedanz Z "punktweise" bei Festfrequenzen f durchgeführt. Zu nennen sind in chronologischer Reihenfolge Arbeiten von P. Dolin und B. Ershler [3], A. Eucken, B. Weblus und E. Wicke [4, 5], M. Breiter et. al. [6, 7, 12] sowie die einer japanischen Arbeitsgruppe [8]. Unabhängig von unterschiedlichen Meßmethoden wurde schließlich immer die gleiche Darstellung der Ergebnisse verwandt:

Die Impedanz wird durch zwei beliebig von der Frequenz f abhängigen Komponenten charakterisiert, die in Serie oder parallel geschaltet sind. Nämlich einem (differentiellen) Polarisationswiderstand als "Serienwiderstand" R_s bzw. "Parallelwiderstand" R_p und einer (differentiellen) Polarisationskapazität als "Serienkapazität" C_s bzw. "Parallelkapazität" C_p . Diese Wertepaare entsprechen aber nur der stets an jedem beliebigen Frequenzpunkt möglichen Aufteilung der komplexen Impedanz Z bzw. der zu ihr reziproken Admittanz $1/Z$ in einen Realteil und einen Imaginärteil

$$Z(\omega) = R_s(\omega) + 1/(i\omega C_s(\omega))$$

$$1/Z(\omega) = 1/R_p(\omega) + i\omega C_p(\omega),$$

wobei $\omega = 2\pi f$ die "Kreisfrequenz" bedeutet. Durch diese Aufteilung ist aber für die Interpretation der Frequenzabhängigkeit noch nichts gewonnen, denn für die Bestimmung thermodynamischer und kinetischer Daten der Elektrode sind nur von der Frequenz unabhängige Parameter geeignet. Anhand zugrundegelegter, plausibler Modellvorstellungen wurden deshalb passende Werte frequenzunabhängiger Widerstände R , Kapazitäten C und Warburg-Parameter A gesucht, die in einer bestimmten Kombination zu einer Ersatzschaltung die Impedanz richtig wiedergeben.

Es kann als entscheidender Mangel des erwähnten, bisher weit angewandten Vorgehens gelten, daß kein brauchbares Verfahren bekannt ist, aus Kurvenscharen $C_p(U, f)$ und $R_p(U, f)$ oder $C_s(U, f)$ und $R_s(U, f)$ vorurteilsfrei die richtigen Schaltelemente und deren Verknüpfung in einem Ersatzschaltbild zu entwickeln. Im allgemeinen trifft man auf Vorstellungen der Art, daß

sich Potentialabhängigkeiten von C_p und R_p bzw. von C_s und R_s in ähnlicher Weise auf frequenzunabhängige Parameter R , z.B. als Durchtrittswiderstand, und C , z.B. als Adsorptionskapazität, übertragen lassen. Wie von A. Eucken und B. Weblus [4] erwähnt und in der vorliegenden Arbeit in Abschnitt 10.10 behandelt, gilt dies streng nur dann, wenn eine einzige Zeitkonstante $\tau = R C$, wirksam ist, weitere frequenzabhängige Teilimpedanzen aber nicht vorhanden sind. Es muß sogar als Hinweis auf solche zusätzlichen Teilimpedanzen als Folge weiterer Teilschritte der Elektrodenprozesse gelten, daß es in den meisten Fällen nicht gelungen ist, frequenzunabhängige Parameterwerte R und C zu erhalten [3-7]. Mit derartigen Schwierigkeiten ist vielleicht erklärbar, daß Schlußfolgerungen bezüglich der Art der Adsorptionsisothermen teilweise widersprüchlich und bislang unsicher sind.

An Pt findet man Meßkurven für die potentialabhängige Polarisationskapazität mit ein oder zwei Maximalwerten [3-6]; der Übergang kann fließend sein, es wurden "Schultern" beobachtet, die zu einem zweiten Maximum anwachsen können [5]. Dieser nichtmonotone Verlauf läßt unterscheidbare Adsorptionszustände plausibel erscheinen, wofür der Grund meist in Plätzen auf unterschiedlichen Kristallebenen gesehen wird.

An aktivierten Iridiumelektroden [7] wurde dagegen nur ein Maximum in $C_p(U)$ gefunden. Der Kurvenverlauf von $C_p(U)$ und $R_p(U)$ gleicht dabei bis in Einzelheiten einem an Pt-Elektroden [3] gefundenen. Unterschiedliche Meßergebnisse an Platin können bisher ebensowenig befriedigend erklärt werden wie die erwähnte Übereinstimmung mit Ir.

In neuen Arbeiten [8-10] wird mehr Wert auf sorgfältige Analyse der Frequenzabhängigkeit der Impedanz gelegt. S.H. Glarum und J.H. Marshall [10] messen und analysieren die komplexe Admittanz $1/Z$ von aktivierten Pt-Elektroden in einer Ortskurvendarstellung, also unter Verzicht auf die explizite Darstellung der Frequenzabhängigkeit. Sie finden im ganzen Potentialbereich nur eine Zeitkonstante $\tau = R \cdot C$ in der Faraday-Impedanz, erhalten aber gleichzeitig aus C zwei Maximalwerte des Bedeckungsgrades als Funktion des Potentials. Da sich die erste Beobachtung nur durch weitgehend "homogene" Adsorption, d.h. gleichartige Adsorptionslagen erklären läßt, ist beides nur unter der Annahme einer sehr exotischen Adsorptionsisotherme miteinander verträglich.

In einer eigenen, vorausgegangenen Untersuchung zur Thermodynamik der Volmer-Reaktion an Pt wird dagegen die Frequenzabhängigkeit der Impedanz

in der Darstellung $\lg |Z|$ gegen $\lg f$ und $|\varphi|$ gegen $\lg f$ untersucht. Die Ergebnisse ließen auf "homogene" Adsorption vom Langmuir-Typ und auf einen bislang nicht bekannten Teilschritt der Reaktion schließen [9].

Beobachtungen über zeitliche Änderungen der Impedanz sind sicher nicht selten (vgl. [6, 10]). Genauere Untersuchungen fehlen jedoch ganz, vielleicht weil das instationäre Verhalten unerwünscht und bei den angewandten Meßmethoden experimentell schwierig zu erfassen war. Breiter et. al. [6-7] haben wohl als erste aus dem Anwachsen der Elektrodenimpedanz mit der Zeit ("Nachlassen der elektrokatalytischen Aktivität") auf Ursachen wie eine Vergiftung der Oberfläche durch Verunreinigungen aus der Elektrolytlösung geschlossen. Die Autoren haben auch eine Methode der elektrochemischen Aktivierung mit anodischen Stromstößen beschrieben, die Edelmetallelektroden in reproduzierbare Zustände niedriger Impedanz versetzt. Heute wird für diesen Zweck, etwas abgewandelt, meist eine zyklische Belastung zwischen Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung bevorzugt [8, 10].

Es ist daher verständlich, daß ausnahmslos alle Autoren an solchen oder an chemisch mit konzentrierter Salpetersäure oxydierten Elektroden messen; es zeigt sich allerdings, daß verschiedene Arten der Vorbehandlung sich auch unterschiedlich im elektrochemischen Verhalten bemerkbar machen [11]. Deshalb sind die einzigen bekanntgewordenen Impedanzmessungen an Gold [12] schlecht mit den Ergebnissen an Pt und Ir vergleichbar. Vorausgehende anodische Behandlung führt hier nachweislich zu dicken Oxidschichten und Anwesenheit von Goldsalzen im Elektrolyten. Nach dem "Absprengen" des Oxids und mit frischer Lösung konnten nur kleine Polarisationskapazitäten gemessen werden. Nimmt man eine Durchtrittsladungszahl von $|z| = 1$ an, so muß man auf verschwindend kleine Bedeckungsgrade mit Wasserstoff auch bei Potentialen nahe der Wasserstoffentwicklung schließen.

Ladekurven und potentiodynamische Stromspannungs-Kurven:

Zur Untersuchung wurden vielfach auch stationäre und instationäre Stromspannungs-Kurven herangezogen. Die Ergebnisse aus langsamen Ladekurven [13, 14] lassen keine sicheren Aussagen über die Verschiedenartigkeit von Adsorptionenzuständen und den Reaktionsmechanismus zu. Sie zeigen jedoch deutlich, daß die im Potentialbereich der Volmer-Reaktion ge-

gemessenen Ladungsmengen an Au viel geringer sind als an Pt und Ir, was mit den Ergebnissen aus Impedanzmessungen (kleine Adsorptionskapazität für Au) im Einklang ist.

Dies gilt auch für die Ladungsbilanzen von schnellen potentiodynamischen Stromspannungs-Kurven ("Dreiecksspannungs-Kurven", "zyklische Voltammetrie") die nach den ersten Ergebnissen an Platin-Elektroden [15, 16] rasch zur gängigsten Methode bei der Untersuchung instationärer Vorgänge wurde.

Inzwischen sind sehr viele derartige Messungen an Pt veröffentlicht worden, ohne daß sich eine einheitliche Meinung über Zahl und Ursachen von Adsorptionszuständen hat durchsetzen können [16-20]. Unumstritten sind nur die gröberen, gut reproduzierbaren Details der Meßkurven: An Pt treten im Bereich der Volmer-Reaktion mindestens zwei deutliche Peaks im Strom auf. Vor allem die Breiterische Schule wertete die formale Übereinstimmung im Erscheinungsbild mit den Meßkurven für die potentialabhängige Polarisationskapazität als starkes Argument für zwei diskrete Adsorptionsebenen [6, 21]. Allgemeine Gültigkeit darf man für solche Schlußfolgerungen aber sicherlich nicht erwarten, da Dreiecksspannungs-Kurven an Ir zwei Peaks aufweisen [21, 21], wogegen dieselben Autoren nur ein Maximum in der Polarisationskapazität messen [7].

Die Schwierigkeiten bei der Deutung der feinstrukturierten Dreiecksspannungs-Kurven an Pt und Ir bestehen wohl in der Tatsache, daß Veränderungen der Metalloberfläche [17] oder des Elektrolyten fast immer schwer zu deutende Effekte in den Meßkurven zur Folge haben. (In einer Arbeit wurden bis zu 5 Peaks in hochreiner Schwefelsäure gefunden [18]). Außerdem sind Schlußfolgerungen schwer nachprüfbar, da trotz Anstrengungen in dieser Richtung [23, 24] Dreiecksspannungs-Kurven im Gegensatz zu Impedanzspektren bislang nur in einfachen Fällen durch Modellrechnungen simulierbar sind.

Bisher ist kaum beachtet worden, daß außer der Adsorptionsisotherme auch kinetische Effekte die Kurvenform beeinflussen können. In diese Richtung gehen nur Untersuchungen von J.C. Huang, W.E. O'Grady und E. Yeager [25], die an Pt eine Kopplung der Volmer-Reaktion mit der Desorption von Anionen vorschlagen, sowie Arbeiten von russischen Autoren, die einen Zusammenhang mit der kathodischen Reduktion von anodisch erzeugten Oxidschichten diskutieren [26].

An glatten Goldelektroden sind Ströme in Dreiecksspannungs-Kurven bei Potentialen der Wasserstoff-Elektrosorption genauso niedrig wie im Doppelschichtbereich [27]. Man kann daher nicht ausschließen, daß auch Ströme in Ladekurven und Impedanzmessungen überwiegend der Doppelschichtaufladung und weit weniger der Volmer-Reaktion zugeschrieben werden müssen.

A l l g e m e i n e s

4. Prinzip des Impedanzmeßverfahrens

Die Impedanz (komplexer "Wechselstromwiderstand") eines elektrischen Zweipols ist als komplexer Quotient

$$Z = \frac{\tilde{U}}{\tilde{I}} = |Z| \cdot \exp(i\varphi), \quad |Z| = \frac{\hat{U}}{\hat{I}} \quad (1)$$

der sinusförmig periodischen Komponenten von Spannung

$$\tilde{U} = \hat{U} \exp \cdot i (\omega t + \varphi) \quad (2)$$

und Strom

$$\tilde{I} = \hat{I} \exp(i\omega t) \quad (3)$$

definiert. Hierbei bedeuten $\hat{U}$ und $\hat{I}$ die Amplituden, φ den Phasenwinkel und ω die Kreisfrequenz ($\omega = 2\pi f$). Die Impedanz kann wie jede komplexe Zahl dargestellt werden als Realteil

$$R = |Z| \cos \varphi \quad (4)$$

und Imaginärteil

$$X = |Z| \sin \varphi \quad (5)$$

oder als Betrag

$$|Z| = \hat{U}/\hat{I} \quad (6)$$

und Phasenwinkel

$$\varphi = \arctan (X/R) \quad (7)$$

Bis auf willkürliche Maßstabsfaktoren sind der Logarithmus des Betrages $|Z|$ und der Phasenwinkel φ als Realteil bzw. Imaginärteil des Logarithmus der

Impedanz aufzufassen, denn es gilt nach (1):

$$\ln Z = \ln |Z| + i\varphi \quad (8)$$

wobei φ als Bogenmaß anzugeben ist. Nach der Kramers-Kronig-Beziehung [89] scheint im Prinzip die Messung einer der beiden Komponenten R oder X bzw. $|Z|$ oder φ auszureichen, da sich die eine bei jeder Frequenz aus dem Spektrum der anderen berechnen läßt. Doch wäre hierzu ein unendlich breites Frequenzband erforderlich, das experimentell nicht zugänglich ist.

Besonders übersichtliche Darstellungen der Frequenzabhängigkeit der Impedanz erreicht man durch Graphen $\lg |Z|$ als Funktion von $\lg f$ und φ als Funktion von $\lg f$. Solche Impedanzspektren werden in der Elektrotechnik manchmal als "Bode-Diagramme" bezeichnet [28].

Bei der hier angewandten kontinuierlichen Impedanzspektrenmethode wird der untersuchten Elektrode potentiostatisch ein beliebiges Potential U aufgeprägt, dem eine sinusförmige Wechselspannung $\tilde{U}$ überlagert wird. Ihre Amplitude muß so klein sein, daß die resultierende Wechselstromkomponente $\tilde{I}$ einen hinreichend genau linearen Bereich der Stromspannungskurve überstreicht. Ihre Frequenz f wird kontinuierlich zwischen den Grenzen des vermessenen Frequenzbandes meist mit konstanter Geschwindigkeit der relativen Änderung (d.h. $d \lg f / dt = \text{const}$) hin und her verändert. Um Meßfehler durch Einschwingungsvorgänge zu vermeiden, muß diese "Wobbelgeschwindigkeit" dabei so klein sein, daß auch bei der tiefsten Frequenz f_0 die Frequenz sich während einer Periode "nicht merklich" (d.h. nur um höchstens einige Prozent) ändert [29]. Die Meßzeit für ein Spektrum ist somit proportional dem Kehrwert der tiefsten Frequenz und der Anzahl der Dekaden des Frequenzbandes. Bei $f_0 = 1$ Hz sollte also die Wobbelzeit pro Frequenzdekade fast zwei Minuten betragen, damit die relative Frequenzänderung pro Periodendauer 2% nicht überschreitet; bei $f_0 = 10$ Hz genügen hierfür bereits weniger als 12 s.

Die Möglichkeit, Spektren fortlaufend von niedriger zu höherer Frequenz und zurück aufzuzeichnen, kann vorteilhaft zur Bestimmung von Zeitgängen der Impedanz [30] und damit zur Ermittlung der Zeitabhängigkeit der einzelnen Parameter ausgenutzt werden.

5. Auswertung von Impedanzspektren

Die Auswertung der gemessenen Impedanzspektren geschieht durch rechnerische Simulation der Kurven mit hierfür entwickelten Rechenprogrammen [31, 32]. Hierzu wird aus der Form der an einem elektrochemischen System gemessenen Spektren ein Ersatzschaltbild konstruiert, das, solange sich dieselben Prozesse abspielen, alle gemessenen Kurven in den verschiedenen Zuständen der Elektrode hinreichend genau wiederzugeben gestattet.

Jedes Schaltbild beschreibt im allgemeinen das dynamische Verhalten eines bestimmten elektrochemischen Teilprozesses. Die Verknüpfung der Schaltelemente spiegelt das Zusammenspiel der Teilprozesse wieder. Der Typ des Schaltelementes gibt Informationen über die Art des Prozesses. Jeder Typ ist gekennzeichnet durch eine charakteristische Frequenzabhängigkeit seiner komplexen Impedanz. Als Schaltelemente können eingesetzt werden: Widerstände, Kapazitäten, Induktivitäten, Warburg-Impedanzen [33] zur Simulation linearer Diffusionsprozesse. Hinzu kommen Schaltelemente mit zwei (oder mehr) Parametern. Hierzu gehört die "Nernst-Diffusionsimpedanz" [34], die berücksichtigt, daß bei sehr tiefen Frequenzen die Dicke der Schicht, in der periodische Konzentrationsänderungen stattfinden, nicht mehr klein gegenüber der Nernstschen Diffusionsschichtdicke ist, ferner Impedanzen vor- oder nachgelagerter Homogenreaktionen [35], "Verlustkondensatoren" mit konstantem oder variablem Verlustwinkel und andere.

Schaltelemente mit beliebigen Parameterwerten können durch Serien- oder Parallelschaltung verknüpft und komplexe Gesamtimpedanzen wahlweise als $\lg|Z|$ und φ , R und X oder als Wertepaare R_s und C_s bzw. R_p und C_p bei gewünschten Frequenzen berechnet werden.

Zum direkten Vergleich mit kontinuierlich gemessenen Impedanzspektren können durch die verwendete Datenverarbeitungsanlage graphische Darstellungen der Frequenzabhängigkeit der berechneten Impedanz ("berechnete Spektren") auf verschiedene Weise mit beliebigen Maßstäben hergestellt werden.

Zur Simulation der Spektren werden die Werte der Parameter, ausgehend von vorgebbaren Startwerten, so optimiert, daß die Abweichungen der berechneten von gemessenen, digital gespeicherten Kurvenpunkten an einer Anzahl

von Frequenzen ("als Stützstellen") des gemessenen Spektrums minimal werden. In diesem Fall wird eine Tabelle der ermittelten Parameterwerte ausgedruckt. Entsprechend der Übersetzung des Ersatzschaltbildes in den Mechanismus des untersuchten Systems erhält man damit einen Satz kinetischer Parameter, der das dynamische Verhalten des Systems bestimmt.

Auch Angaben zur Genauigkeit von Impedanzparametern sind möglich. Hierzu wird berechnet, welche Veränderung eines bestimmten Parameterwertes zu einer vorgegebenen Abweichung eines berechneten von einem gemessenen Kurvenpunkt an der hierfür "empfindlichsten" Stützstelle führt. Als zulässige Abweichung wird ein realistischer Meßfehler des gemessenen Kurvenpunktes eingesetzt. Die angegebenen Toleranzen von Parameters sind demnach als "Bestimmbarkeiten" bei vorgegebenem Ersatzschaltbild zu verstehen.

In der vorliegenden Arbeit sind überwiegend berechnete Spektren abgebildet (Abb. 8, 9, 10, 22, 24, 32). Sie sind durch die erwähnte Kurvenanpassung an gemessene Spektren (Beispiele in Abb. 11.1 und 27) entstanden. Um den Grad der erzielten Übereinstimmung von berechneten und gemessenen Spektren sichtbar zu machen, werden in die Kurven berechneter Spektren an den Stützstellen der Optimierung die aus den kontinuierlichen Meßkurven entnommenen "Meßpunkte" eingezeichnet.

Die Rechnungen wurden mit Kleincomputern der Firma WANG vom Typ 2200 und 2200 VP durchgeführt. Zur graphischen Darstellung berechneter Spektren dienten die Plotter WANG 602 und METRAWATT SERVOGOR 211.

6. Impedanzmeßanlage

6.1. Elektrischer Teil

Die überwiegend verwendete Meßapparatur⁺ ermöglicht die kontinuierliche Aufzeichnung von Impedanzspektren zwischen 10 Hz und 100 kHz, also maximal über vier Dekaden. Das Aufbauprinzip ist aus Abb. 1 ersichtlich. Das zwischen der untersuchten Elektrode und der Bezugselektrode abgegriffene periodische "Spannungssignal" und das an einem Meßwiderstand in der Zuleitung zur Gegenelektrode abgegriffene periodische "Stromsignal" werden in zwei symmetrisch aufgebauten Kanälen der Apparatur, deren prinzipielle Funktion früher beschrieben worden ist [29], so umgewandelt, daß als Ausgangssignale der Logarithmus des Betrages $|Z|$ der Impedanz und der Phasenwinkelbetrag $|\varphi|$ zur Verfügung stehen.

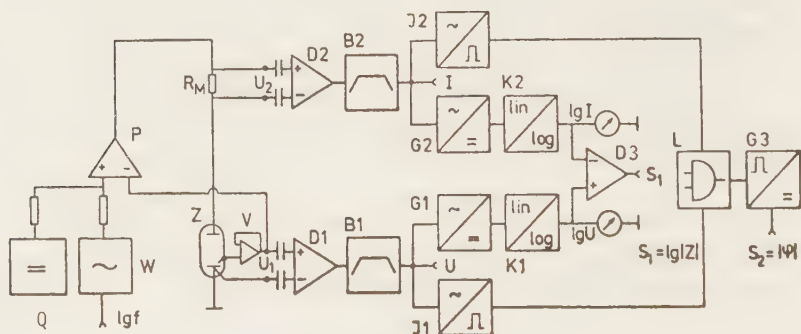


Abb. 1 Blockschaltbild der Impedanzmeßapparatur

Q	Gleichspannungsgeber	U, I, S ₁ , S ₂	Ausgangssignale
W	Wobbelgenerator	D ₁ , D ₂ , D ₃	Differenzverstärker
P	Potentiostat	B ₁ , B ₂	Filter
Z	Meßzelle	G ₁ , G ₂ , G ₃	Gleichrichter
V	Impedanzwandler	J ₁ , J ₂	Rechteckformer
R _M	Meßwiderstand	K ₁ , K ₂	Logarithmische Konverter
U ₁ , U ₂	Eingangssignale	L	Logisches Gatter

⁺ Die Meßapparatur wurde im Institut für Physikalische Chemie gebaut. Elektronischer Entwurf von C.A. Schiller [36]. Sie stellt eine Weiterentwicklung der von W. Meißner [30] gebauten Anlage dar.

Impedanz- und Phasenwinkelbetrag werden als Funktion des Logarithmus der Frequenz über XY-Schreiber ausgegeben (HP 7034A mit DC-Att. 17178A, zusätzlich Filter 17175A für $\lg |Z|$). Der Maßstab für die Aufzeichnung ist dem Papierformat DIN A4 angepaßt und beträgt deshalb meist 2 Zoll/Dekade von f und $|Z|$ oder 17 cm/90 Grad.

Der einstellbare Gleichspannungsgeber (-1,999V bis +1,999V) und der Potentiostat haben die übliche Funktion. Beide Geräte werden, um Störungen durch unterschiedliche Spannungsnullpunkte zu vermeiden, an der gleichen Stromversorgung betrieben wie der übrige, meßwertverarbeitende Teil der Apparatur. Mehrere besondere elektrische Anforderungen an den Potentiostaten, nämlich

- großer Signal-Rauschabstand
- schnelle Einregelzeit
- hohe Eingangsimpedanz
- einstellbare Bedämpfung hoher Frequenzen

werden zusammen von handelsüblichen Potentiostaten nur unbefriedigend erfüllt. Ein von C.A. Schiller in der Arbeitsgruppe gebautes Gerät, bei dem auf große Strombelastbarkeit ($|I_{\max}| < 1A$) und extremen Spannungshub ($|U_{\max}| < 10V$) verzichtet wurde, ist diesen speziellen Anforderungen gut gewachsen. Die beiden Sollspannungsanteile U und $\tilde{U}$ werden im Potentiostaten mit passiven Bauelementen rauscharm überlagert. $\tilde{U}$ wird in einem handelsüblichen Wobbelgenerator (PHILIPS PM 5164) erzeugt. Dessen automatischer, logarithmischer Frequenzvorschub war allerdings zu schnell für die Messung von Impedanzspektren (vgl. Kap. 4). Er wurde daher durch geeignete Beschaltung auf maximal 54 Sekunden pro Dekade verlängert, so daß die "Wobbelgeschwindigkeit" auch bei niedrigen Frequenzen hinreichend klein ist.

Bezugselektrode und Potentialsonde sind nötig einerseits zur "potentiostatischen Kontrolle" des Arbeitselektrodenpotentials, andererseits zur Spannungsmessung für die weitere, "analoge" Meßwertverarbeitung. Abschirm- und Streukapazitäten von zwei Zuleitungen (zu Potentiostaten und Wechselspannungsmesser) führen bei hohen Frequenzen und direkter Ankopplung zu erheblicher Strombelastung der Bezugselektrode.

Hierdurch verursachte Meßfehler von $\tilde{U}$ werden am einfachsten beseitigt durch einen Impedanzwandler zwischen Bezugselektrode und beiden elektrischen Anschlüssen. Die in früheren Arbeiten [9, 29] praktizierte "Aufgabenteilung" mittels einer zweiten Bezugslektrode ist dann überflüssig.

Periodische Verzerrungen der sinusförmigen Meßgrößen $\tilde{U}$ und $\tilde{I}$ im Bereich des Frequenzbandes können Meßfehler in der Impedanz verursachen. Hohe Anforderungen sind insbesondere an die spektrale Reinheit (integraler Klirrgrad $\leq 0,3\%$) von Sollspannungsquellen (Wobbelgenerator) zu stellen, da hochfrequente Harmonische der Sollfrequenz oft verstärkt im Wechselstrom $\tilde{I}$ auftreten.

Auf unsaubere Signale reagiert der Phasenmesser besonders empfindlich. Genaue Messungen von $|\varphi|$ waren daher nur bei stufenweiser Bedämpfung hoher Frequenzen am Potentiostaten "von Hand" möglich. Hier können geplante "automatisch mitlaufende" Filter mit großer Steilheit Abhilfe schaffen [32].

Bedingt durch gestiegene Ansprüche an Dynamik und Genauigkeit wurden Wechselstrom-, Wechselspannungsmesser logarithmische Konverter und Phasenmesser mehrfach verbessert. Sie sind an anderer Stelle [32, 36] ausführlich beschrieben. Gegen Ende der vorliegenden Arbeit stand für einige Meßreihen ein ebenfalls von C.A. Schiller [32] entwickelter Impedanzmeßplatz mit erweitertem Frequenzbereich von 1 Hz - 1 MHz (elektronische Ausführung ZAHNER-ELEKTRIK, Kronach) zur Verfügung.

6.2. Meßgenauigkeit

Hinreichend große Störspannungsabstände und kleine Klirrfaktoren der Eingangssignale vorausgesetzt, beträgt die Genauigkeit der Bestimmung von $|Z|$ etwa 2% und von $|\varphi|$ etwa 0,3%. Fehler, die durch statistische Schwankungen bedingt sind, können beträchtlich reduziert werden, da die kontinuierlichen Spektren weit mehr Information enthalten als für die Auswertung erforderlich ist. Vor allem bei höheren Frequenzen geschieht dies zum Teil automatisch durch Mittelwertbildung innerhalb der Meßanlage.

Die Meßfrequenz wird durch einen Universalzähler (WANDEL und GOLTERMANN FZ-4) kontrolliert und Fehler im logarithmischen Frequenzmaßstab (im ungünstigsten Fall stellenweise 4% entsprechend 0,3 dB) soweit nötig bei der Auswertung korrigiert. Teilweise konnte ein digital arbeitender logarithmischer Konverter eingesetzt werden. Dann sind die Abweichungen im Frequenzmaßstab geringer als 1% (0,06 dB) und damit von der Größenordnung der Nichtlinearität der XY-Schreiber (HP-7034A) und entsprechen ungefähr der Strichbreite der Aufzeichnung.

Der Dynamikbereich für die Messung beträgt bei mittleren Frequenzen und festem Meßwiderstand etwa 60 dB ($1:10^3$), im günstigsten Fall bis zu 80 dB in beiden Kanälen. Gegen die Ränder des Frequenzbandes hin werden Dynamik und Genauigkeit im Rahmen der angegebenen Werte schlechter.

Bei vorgegebener Wechselspannung mit einer nahezu konstanten Amplitude von ca. 5 mV sind die dynamischen Anforderungen an den "Spannungskanal" gering; die Dynamik des "Stromkanals" dagegen kann bei festem Meßwiderstand, niedrigem Elektrolytwiderstand und näherungsweise kapazitivem Verhalten der übrigen Elektrodenimpedanz manchmal überfordert sein. Beispielsweise gehen Impedanz und Strom einer "Ersatzschaltung" aus einem Serien-R-C-Glied mit $0,1\Omega$ und $15\mu\text{F}$ bereits über einen Hub von 80 dB.

Dann kann z.B. während der Messung die Spannungsamplitude erhöht oder der Meßwiderstand umgeschaltet werden.

Wenn der Dynamikbereich eines elektrochemischen Systems bekannt ist, läßt sich der günstigste Wert eines Meßwiderstandes R_M (= Referenzwert von $|Z|$, 0 dB) angeben - er ist so groß zu wählen, daß die apparativ vorgegebenen Grenzwerte für die Amplituden der Eingangssignale ($5\mu\text{V}$ bis 0,5 V) im Stromkanal nicht erreicht werden. In der vorliegenden Arbeit wurde meist $R_M = 31,62\Omega = \sqrt{1000}\Omega (\pm 1\%)$ gewählt, so daß die Referenzlinie in Darstellungen der frequenzabhängigen Impedanz in der Mitte einer Dekade von $\lg|Z|$ zu liegen kommt.

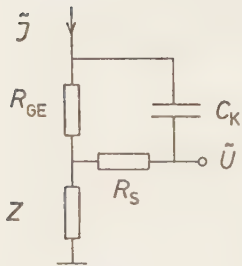
Durch Gleichtakteile (Gleichtaktunterdrückung ≈ 66 dB) bei differenzbildenden Eingangsverstärkern verursachte Meßfehler

können bei sehr kleinen Strömen bis zu 2 Grad im Phasenwinkel erreichen. Solche Fehler kehren mit der Stromrichtung ihr Vorzeichen um und können daher durch Umpolen und Mittelwertbildung leicht beseitigt werden.

6.3. Meßfehler durch ungeeignete Meßzellen

Bei Impedanzmessungen mit herkömmlichen 3-Elektroden-Meßzellen und hohen Frequenzen ist die an den Eingangsbuchsen einer Meßapparatur "anliegende" Impedanz oft nicht mehr mit der gesuchten Impedanz Z der Arbeitselektrode identisch.

Ursachen sind - neben Leitungsinduktivitäten - vor allem Streukapazitäten zwischen Punkten unterschiedlichen Potentials. Am deutlichsten wirken sich Koppelkapazitäten C_K zwischen Punkten hoher Spannung, nämlich zwischen Gegenelektrode und Sonde aus. Wie eine Ersatzschaltung (Abb. 2) zeigt, kann über C und die Sonde ein Wechselstrom fließen, der einen falsch gemessenen Wert von $\tilde{U}$ zur Folge hat.



C_K	Koppelkapazität
R_{GE}	Ohmscher Widerstand der Elektrolytsäule zwischen Sondenöffnung und Gegenelektrode
R_S	Ohmscher Widerstand des Elektrolyten in der Potentialsonde
Z	Impedanz der Arbeitselektrode

Abb. 2 Ersatzschaltung für Meßfehler der Impedanz durch Koppelkapazitäten

Die Auswirkung auf den Meßwert der Impedanz kann mit einem von C.A. Schiller entwickelten Rechenprogramm simuliert werden [32]. Der Meßfehler wirkt sich wie eine in Serie zu Z liegende Induktivität aus, d.h. es kommt zu einem Nulldurchgang von φ oder einer Spiegelung von $|\varphi|$ an $\varphi = 0$ (vgl. Abb. 6). Für die Frequenz des Nulldurchgangs ist neben dem Widerstand R_{GE} (maßgebend für die Größe des "angekoppelten" Potentials) eine aus dem Produkt von Sondenwiderstand R_S und Koppelkapazität C_K gebildete Zeitkonstante τ verantwortlich.

Durch besondere Zellkonstruktion und überlegte Leitungsführung sollte deshalb R_{GE} , R_S (Leitsalz und kurze Strecken), sowie C_K und damit τ so klein gehalten werden, daß dieser Meßfehler zu höheren Frequenzen außerhalb des gemessenen Bereiches verschoben wird.

Glaskapillaren können dabei näherungsweise als zylindrische Koppelkondensatoren C_K betrachtet werden. Die Zeitkonstante τ einer solchen Anordnung ergibt sich aus der Kapazität eines Rohrkondensators nach [37] und mit dem Kapillarenwiderstand $R_S = \varrho \cdot \frac{1}{\pi r_1^2}$ als

$$\tau = C_K \cdot R_S = \frac{2\pi\epsilon\epsilon_0\varrho \cdot l^2}{\ln(r_2/r_1) r_1^2} \quad (9)$$

hierbei bedeutet ϵ die Dielektrizitätskonstante, l die Kapillarenlänge, r_1 den Innenradius, r_2 den Außenradius und ϱ den spezifischen Widerstand des Elektrolyten.

Man erkennt, daß τ mit der Kapillarenlänge quadratisch anwächst und mit wachsenden Innendurchmesser und/oder Außendurchmesser abnimmt. Durch Extremwertbetrachtung am Nenner läßt sich zeigen, daß für gegebenes l und r_2 die Zeitkonstante τ einen Minimalwert annimmt für $r_2/r_1 = \sqrt{e} \approx 1,65$. Dies ist ein Wert, der sich experimentell realisieren läßt (vgl. Abschn. 6.6.).

Durch Koppelkapazitäten verursachte Meßfehler können auch durch elektrische Abschirmung der Sondenanordnung eingeschränkt werden: Legt man die Abschirmung auf Bezugselektrodenpotential an den Ausgang eines Impedanzwandlers mit ausreichend niedriger Ausgangsimpedanz, so fließt der kapazitive Fehlerstrom über die Abschirmung statt über die Sonde und bleibt ohne Auswirkung auf den Meßwert der Spannung und damit auf die Impedanz.

Ein anderer Meßfehler entsteht, wenn die Stromdichte am Punkt der Potentialmessung deutlich von der mittleren Stromdichte über der gesamten Elektrodenoberfläche abweicht, das heißt, wenn die Feldverteilung ungleichmäßig und

die Elektrodenimpedanz bereichsweise unterschiedlich ist. Insbesondere sehr nahe an die Arbeitselektrode reichende Kapillaren erzeugen diese Eigenschaft, da sie die Stromdichte an der Sondenmündung merklich verringern. Aus einer Ersatzschaltung in Abb. 3 ist das Zustandekommen des Meßfehlers ersichtlich. C.A. Schiller zeigte, daß auf diese Weise Phasenwinkel $|\varphi| > 90^\circ$ auftreten können, die "negative Realteile" der Elektrodenimpedanz vortäuschen [32, 36].

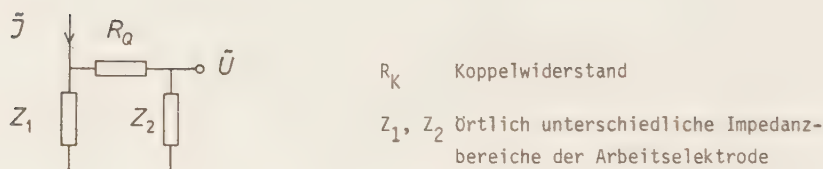


Abb. 3 Ersatzschaltung für Meßfehler der Impedanz durch örtlich unterschiedliche Impedanzbereiche der Arbeitselektrode

Die Meßzellen für ruhende Elektroden haben eine besondere Sondenanordnung in Form schmaler Schlitze im zylindrischen Teil der Meßzelle dicht oberhalb der Arbeitselektrode. Die beiden diskutierten Meßeffekte sind damit leichter zu vermeiden als mit Lugginkapillaren, die als Potentialsonden für rotierende Elektroden allerdings unvermeidlich sind.

6.4. Meßzelle mit ruhender Versuchselektrode

In unserem Arbeitskreis wurden im Verlauf früherer Arbeiten [9, 30, 50] Meßzellen für Impedanzmessungen bis 100 kHz entwickelt. Einige im Prinzip gleiche Modelle wurden mit separatem Gegenelektrodenraum versehen und für Messungen an ruhenden Elektroden verwendet. Abb. 4 zeigt eine solche Anordnung, deren Vorteil im einfachen Anschluß der Bezugselektrode und in der besonders wirksamen elektrischen Abschirmung der Sondenanordnung (vgl. Abschn. 6.3.) liegt.

Die Meßzelle besteht im wesentlichen aus drei Teilen:

- dem Gefäßmantel mit zwei seitlichen Röhren zum Aufstecken der außerhalb angebrachten Bezugselektrode
- dem Deckel mit Gegenelektrode (Pt, 5 cm² Oberfläche), Thermostatier-Ring und Gasanschlüssen
- dem Boden aus Hart-PVC, in den die Arbeitselektrode mit UHU-plus eingeklebt ist.

Die kreisscheibenförmige Arbeitselektrode (Ø 14 mm, 1,54 cm², ca. 1 mm dick) steht etwas über die Bodenplatte hinaus. Auf diese Weise wird vermieden, daß bei Polieren des Elektrodenblechs auch Kunststoffmaterial erfaßt und verschmiert wird. Der Höhenunterschied wird durch passende Teflonringe beim Zusammenbauen der Zelle ausgeglichen. Die elektrischen Anschlüsse sind auf die Rückseite des Elektrodenblechs gelötet und mit UHU-plus eingegossen.

Der Gefäßmantel ist aus einem Plexiglasblock ausgefräst, das Elektrolytvolumen (im Ganzen 30 ml) in der Nähe der Arbeitselektrode zylinderförmig mit gleichem Durchmesser wie das Elektrodenblech. Dies bewirkt eine homogene Feldverteilung, die durch eine besondere Potentialsonde kaum gestört wird. Zu diesem Zweck mündet ein waagerechter Kanal schräg von oben in eine kleine Aussparung am inneren Rand eines Teflonringes ca. 0,3 bis 1 mm seitlich oberhalb der Elektrodenoberfläche. Der geringe Abstand sorgt für einen niedrigen mit gemessenen Elektrolytwiderstand von z.B. 0,3 bis 1 Ω in 0,5 M H₂SO₄.

Zur Untersuchung von Reaktionen mit heftiger Gasentwicklung ist diese

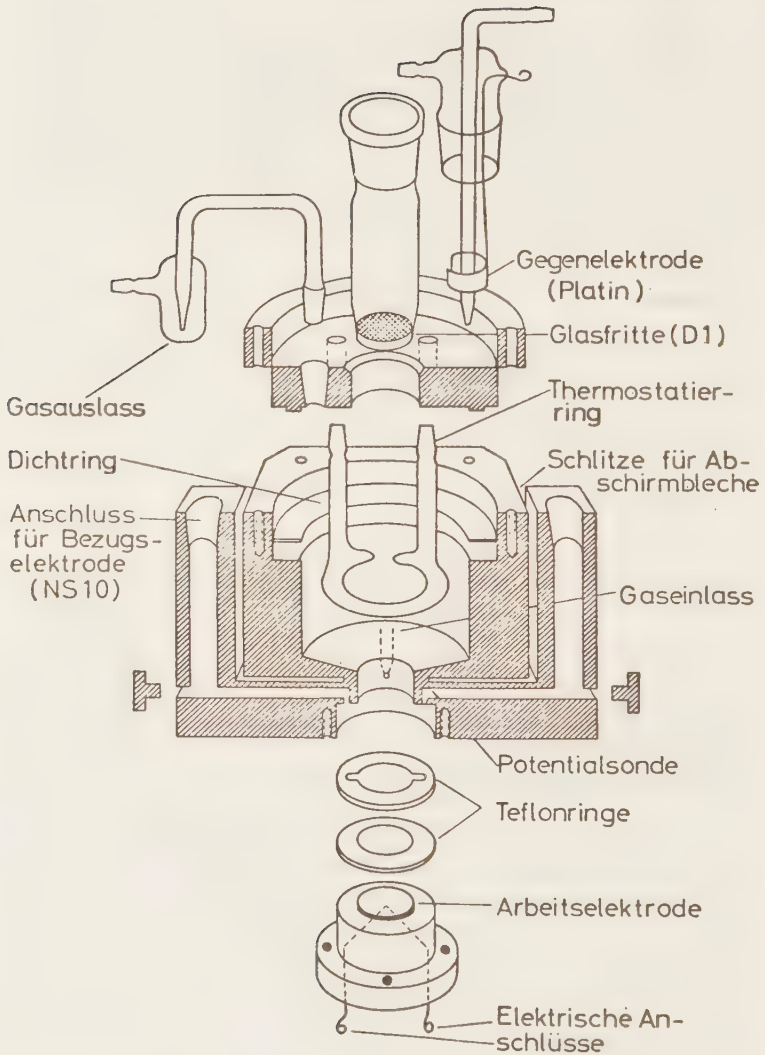


Abb. 4 Meßzelle für ruhende Elektroden

Sonde allerdings weniger gut geeignet, da u.U. Gasblasen zwischen Mündung und Arbeitselektrode hängen bleiben, was zum Versagen der potentiostatischen Kontrolle führt.

Als Bezugslektrode wurden wahlweise $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$, Ag/AgCl , Hg/HgO oder $\text{H}^+/\text{H}_2(\text{Pt})$ in jeweils derselben Lösung wie die Arbeitselektrode, aber durch Glasfritten getrennt, verwendet.

Zur elektrischen Abschirmung von Sonde und Bezugslektrode dienen Blechstreifen, die in Schlitzten des Gefäßmantels zwischen Elektrolitvolumen und SONDENSYSTEM untergebracht werden.

6.5. Meßanordnung mit rotierender Versuchselektrode

Die rotierende Scheibe ist eine vielbenützte Meßelektrode, an der sich günstige Bedingungen für eine mathematische Behandlung von Diffusionsprozessen einstellen lassen.

Bei "konvektiver Diffusion" erhält man eine über die gesamte Oberfläche gleiche Nernstsche Diffusionsschichtdicke δ_N . Solange die Strömung nahe der Grenzschicht laminar ist, gilt nach Levich [38]:

$$\delta_N = 1,75 \cdot (2\pi u)^{-1/2} \cdot \nu^{1/6} \cdot D^{1/3} \quad (10)$$

u = Drehzahl, D = Diffusionskonstante, ν = kinematische Zähigkeit

Die Kombination mit Impedanzmessungen ist selten. Besondere Probleme entstehen dabei, da übliche Meßzellen, Stromabnehmer und Antriebssysteme für hochfrequente Meßsignale meist ungeeignet sind. Auf bisherige Erfahrungen mit niedrigen [39] bis mittleren Frequenzen [40] konnte aufgrund spärlicher Angaben und anders geartetet Problemstellung nicht zurückgegriffen werden.⁺

Prinzipiell benötigt man Antriebsmotoren, die neben den üblichen Anforderungen wie einstellbare, konstante Drehzahl und vibrationsarmer Lauf möglichst wenig elektrische Störungen im Bereich des zu messenden Frequenzbandes abgeben.

⁺ eine in der Literaturübersicht zitierte Arbeit über Impedanzmessungen an rotierenden Pt-Elektroden [10] erschien erst nach Abschluß des experimentellen Teiles der vorliegenden Arbeit.

Die Antriebstechnik wurde daher im Verlauf der experimentellen Arbeit verbessert. Es wurden nacheinander drei unterschiedliche Motoren verwendet:

- FWD-Regelantrieb älteren Typs mit Wechselstrommotor [42]
- Kollektorloser Gleichstrommotor GBL (ITT) mit optoelektronischer Regelung
- Druckluftmotor R 2707 (BIAX) mit fein einstellbarem Druckminderer-ventil

Mechanische Eigenschaften und Drehzahlkonstanz waren bei allen Motoren ausreichend für die Probleme der vorliegenden Arbeit. Kritisch blieb allerdings der Einsatz von Elektromotoren: Während Störungen der Meßsignale durch Regelschwingungen des Gleichstrommotors mit Hilfe elektrischer Abschirmung unterdrückt werden konnten, waren Störungen durch Funkenbildung am Kollektor des Wechselstrommotors nicht zu beseitigen.

Zur Übertragung der Meßsignale haben sich silberhaltige Spezialkohlen (CONRADTY S 60) im Kontakt mit Schleifringen aus Silber am besten bewährt. Sie haben nicht nur einen niedrigen Übergangswiderstand ($\approx 0,2 \Omega$ pro Kontakt), sondern sie zeigen auch kaum Aussetzer bei der Kontaktgabe. Da Impedanzmeßanlagen auf schnelle Änderungen der Eingangssignale reagieren, ist diese Eigenschaft besonders wichtig. Ein ebenfalls verwendeter Quecksilberkontakt (PHILIPS ASD) erwies sich als unzuverlässig bei längerer Betriebszeit.

Um kurze Meßleitungen zu erreichen, empfiehlt es sich, zumindest die meßwertaufnehmenden Teile der Impedanzapparatur direkt neben dem Stromabnehmer anzubringen.

6.6. Meßzelle mit rotierender Versuchselektrode

Zellgefäße für die übliche 3-Elektroden-Meßtechnik sind so aufzubauen, daß eine für die Gültigkeit der Levich-Beziehung (10) erforderliche laminare Umströmung der rotierenden Arbeitselektrode trotz Störung durch Gefäßwände, Sonde, Gegenelektrode und dergleichen gewährleistet ist. Dafür sind nach bisherigen Erfahrungen bei Gleichstrom [41] breite Gefäße mit hängender Arbeitselektrode, relativ weit entfernt, seitlich angebrachter Gegenelektrode und senkrecht von unten zur

Arbeitselektrode reichender Kapillare am besten geeignet. Impedanzmessungen erfordern dagegen (vgl. Abschn. 6.3.) möglichst kompakte Anordnungen mit kurzen elektrolytischen Verbindungen und geringen Koppelkapazitäten zwischen den Elektroden, so daß jede Zellkonstruktion einen Kompromiß zwischen der höchsten anwendbaren Wechselstromfrequenz und erreichbarer Drehzahl bei noch laminarer Strömung darstellt.

Für die vorliegende Arbeit wurden Meßzellen aus Glas entworfen, die für Wechselströme bis 100 kHz und für Drehzahlen bis ca. 4000 Umdrehungen in der Minute brauchbar sind (Abb. 5). Der übliche Aufbau mit eingetauchter, rotierender Arbeitselektrode wurde beibehalten, da sonst schwer lösbare Abdichtprobleme auftreten.

Die Gegenelektrode (durch Glasfritte abgetrenntes Pt-Blech, 5 cm^2 Oberfläche) ist unterhalb der Arbeitselektrode angebracht. Beide Elektroden dürfen, um ein möglichst homogenes elektrisches Feld und kleinen Zellwiderstand zu erreichen, nicht zu weit voneinander entfernt sein.

Die Sondenanordnung wurde seitlich von oben ins Zellgefäß geführt. Sie wird am besten aus zwei konzentrischen Glasröhren aufgebaut. Auf diese Weise kann eine dünne Metallfolie, isoliert vom Elektrolyten als Abschirmung angebracht werden.

Die meisten untersuchten rotierenden Scheibenelektroden ($\emptyset 14 \text{ mm}$, $1,54 \text{ cm}^2$, ca. 1 mm dick) sind in zylindrische Halter aus Hart-PVC ($\emptyset 20 \text{ mm}$, Länge 70 mm) eingeklebt, deren Rand sich im unteren Teil "trompetenförmig" auf 30 mm erweitert. In einigen Fällen wurden andere Elektroden mit kleinerer Oberfläche ($0,635 \text{ cm}^2$) in Teflonhaltern verwendet. Bei den Meßergebnissen wird hierauf besonders hingewiesen.

Befestigung und elektrischer Anschluß erfolgen immer über einen auf die Rückseite des Elektrodenblechs gelöteten Messingdrehkörper mit Gewinde, der in die Achse des Rotationsantriebes geschraubt wird [42]. Von besonderem Vorteil erwies sich, daß diese Achse aus zwei gegeneinander isolierten, konzentrischen Stahlrohren aufgebaut ist. Diese, an sich für den Betrieb einer Ring-Scheiben-Elektrode vorgesehene Anordnung, macht zwei getrennte Zuleitungen zur Arbeitselektrode

möglich, eine für den Zellstrom, die andere zur stromlosen Potentialmessung. Auf diese Weise werden Leitungsinduktivitäten und Übergangswiderstand der Stromabnehmer nicht mitgemessen.

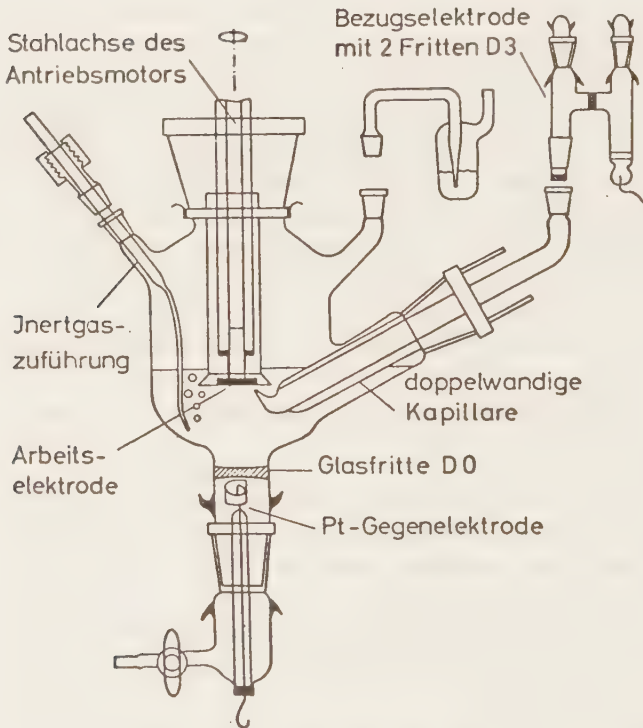


Abb. 5 Meßzelle für rotierende Elektroden

Für einfache, nicht abgeschirmte Kapillaren existiert nach Gleichung (9) ein optimales Verhältnis von Außendurchmesser zum Innendurchmesser des zylindrischen Teils. Abb. 6 zeigt, daß brauchbare Messungen bei mittleren und höheren Frequenzen nur mit richtig dimensionierter Kapillare möglich sind. Um die in Abschnitt 6.3. beschriebenen Meßfehler zu vermeiden, sollte sie möglichst kurz, im Querschnitt groß und die Mündung nicht zu nahe an der Oberfläche der Arbeitselektrode sein.

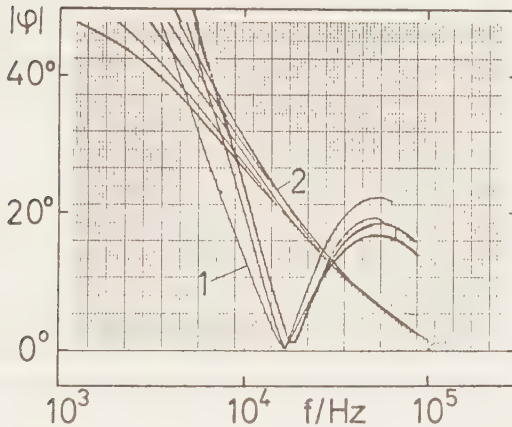


Abb. 6 Meßfehler im Phasenwinkelbetrag $|\varphi|$ der Impedanz durch ungeeignete Potentialsonden. Die Spektrenserien 1 und 2 sind mit Kapillaren von gleicher Länge (4 cm), aber unterschiedlichem Querschnitt aufgenommen. Serie 1) ist ab 1 kHz unbrauchbar. Maße der Kapillarrohre:

- | | | | |
|-------------------------|---------|----------------------|--------|
| 1) Außen- $\varnothing$ | 2 mm, | Innen- $\varnothing$ | 1 mm |
| 2) Außen- $\varnothing$ | 6,5 mm, | Innen- $\varnothing$ | 4,5 mm |

7. Andere angewandte elektrochemische Meßverfahren

7.1. Nichtperiodische Stromspannungskurven

Stromspannungskurven wurden nur aufgenommen, um einen Überblick über das Gleichstromverhalten der Elektroden zur Abgrenzung verschiedener Potentialbereiche (z.B. für "ideale Polarisierbarkeit", Grenzstrombereich usw.) zu gewinnen. Meist wurde bei der Aufnahme von Impedanzspektren bei festgehaltenem Potential ein stationärer Wert des Gleichstroms abgewartet und gemessen.

Die Meßfehler der nichtperiodischen Signale sind gering. Die Genauigkeit für den Strom ist durch das verwendete Meßinstrument (UNIGOR 6e) mit 1% gegeben. Der absolute Fehler der Spannung setzt sich zusammen aus der Eingangsoffsetspannung eines vorgeschalteten Impedanzwandlers ($< 0,5$ mV) und der Auflösung des digitalen Voltmeters (DATA PRECISION oder UNIGOR D 410) mit 0,1 mV.

7.2. Zyklische Voltammetrie

Hierfür wurde eine übliche Anordnung (Voltage-Scan-Generator WENKING VSG 72, Potentiostat) und die beschriebene Meßzelle für ruhende Elektroden verwendet. Die Kurven wurden entweder mit einem Speicheroszillographen (TEKTRONIKS mit Verstärkern 3A9) registriert oder bei langsamen Spannungsgeschwindigkeiten mit einem XY-Schreiber (HOUSTON 2000) aufgezeichnet.

7.3. Polarographie

Polarographische Analysen wurden an einem DC-Universal-Polarographen (BRUKER) an der Hg-Tropfenelektrode (Kapillarendurchmesser 0,05 mm) in einer Standardzelle durchgeführt. Geringe nachzuweisende Konzentrationen erforderten die Anwendung eines Differential-Puls-Verfahrens [43].

8. Substanzen

8.1. Versuchselektroden und deren Vorbehandlung

Die Untersuchungen wurden an polykristallinen Blechen aus chemisch reinem Platin, Iridium und Gold (HERAEUS) durchgeführt. Die Versuchselektroden wurden mit Diamantschleifpaste (WINTER DIAPLAST oder ELEKTROSCHMELZWERK KEMPTEN) bis herab zu Korngrößen von $0,25 \mu\text{m}$ poliert und anschließend kurz mit warmer, halbkonzentrierter Schwefelsäure behandelt. Dies sollte vor allem zum Entfernen von Rückständen der Schleifpaste und der Schleifscheiben dienen. Danach wurde mehrmals sorgfältig mit destilliertem Wasser gespült. Konzentrierte Salpetersäure oder eine andere oxydierende chemische Vorbehandlung wurde zur Reinigung der Oberflächen nicht angewandt.

Die aus Platin gefertigten Gegenelektroden wurden vor dem Zusammenetzen der Meßzelle durch Tauchen in konzentrierte HNO_3 gereinigt. Die Bezugselektroden $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$, Ag/AgCl , Hg/HgO oder $\text{H}^+/\text{H}_2(\text{Pt})$ wurden nach den üblichen Vorschriften [44-47] hergestellt und regelmäßig gegen $\text{H}^+/\text{H}_2(\text{Pt})$ überprüft. Die Abweichungen von Literaturwerten der Zellspannungen [48, 49] blieben geringer als 1 mV.

8.2. Elektrolytlösungen

Die verwendeten wässrigen Lösungen wurden mit "Titrisol", pa. Reagenzien (MERCK) und "quarzdestilliertem" Ionenaustauscher-Wasser angesetzt. Es wurden saure und alkalische Elektrolyte mit gruppenweise gleicher Säure- oder Laugenkonzentration verwendet.

Ohne Leitsatz:



Mit Leitsatz:



Die Lösungen wurden vor jeder Meßreihe mindestens eine Stunde lang im Zellgefäß mit Inertgas (N_2 oder Ar) zur weitgehenden Entfernung

von gelöstem Sauerstoff durchgast. Der Stickstoff (LINDE, "nachgereinigt") wurde zusätzlich durch eine Oxisorbpatrone (MESSER-GRIESHEIM) geleitet, die den Sauerstoffanteil bis auf einen Rest von 0,1 Volumen-ppm (Herstellerangabe) reduziert.

E r g e b n i s s e

9. Stromlose Ruhepotentiale⁺9.1. Platinelektroden bei Raumtemperatur

Polierte Elektroden zeigten nach Aufgießen der luftgesättigten, schwefelsauren Lösungen (0,05 M H_2SO_4 , 0,05 M H_2SO_4 + 0,5 M Na_2SO_4 , 0,5 M H_2SO_4) Ruhepotentiale von 950 ± 30 mV. Die Werte aus 25 Messungen mit unterschiedlichen Bezugselektroden sind überraschend gut reproduzierbar. Im Alkalischen liegen die Werte vergleichsweise höher, um 1 V mit größerer Streuung. Eine mögliche pH-Abhängigkeit geht in den Fehlergrenzen allerdings unter.

Das Ruhepotential muß als "Mischpotential" aufgefaßt werden und wird von verschiedenen Autoren [51-54] auf die Beteiligung von sauerstoffhaltigen Oberflächenschichten, Wasserstoffperoxid, Korrosionsprodukten des Platins, Verunreinigungen, und im Elektrolyten gelöstem Sauerstoff zurückgeführt. Auch in der vorliegenden Arbeit konnte eine deutliche Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration beim Durchgasen mit Inertgas (N_2 oder Ar) verfolgt werden. Ein fast konstanter Potential-Endwert stellt sich in den sauren Lösungen nach 30 bis 60 Minuten um 820 mV ein. Dem entspräche nach den Messungen von S. Schuldiner und R.M. Roe [52] ein restlicher O_2 -Partialdruck über der Lösung von 10^{-4} bis 10^{-3} bar. Im Alkalischen sind die Potentiale nach dem Vertreiben von Luftsauerstoff nur wenig niedriger und liegen bei ca. 750 mV.

Besonders nach anodischer Belastung gefolgt von längerer Inertgas-Spülung wurden die Ruhepotentiale im Sauren drehzahlabhängig gefunden mit reproduzierbar niedrigeren Werten bei bewegter Elektrode.

⁺ In dieser Arbeit sind Potentiale U stets gegen eine reversible $\text{H}^+/\text{H}_2(\text{Pt})$ -Elektrode in der gleichen Lösung angegeben.

9.2. Iridiumelektroden bei Raumtemperatur

An Ir/0,05 M H_2SO_4 + 0,5 M Na_2SO_4 wurden in luftgesättigten Lösungen Ruhepotentiale um 850 mV gemessen. Ähnlich wie an Platinelektroden sind die Werte von der Sauerstoffkonzentration abhängig. (Literaturwert [92] in N_2 -gesättigter 1 M H_2SO_4 : 860 mV).

9.3. Goldelektroden bei Raumtemperatur

Au-Elektroden zeigen diesen Effekt dagegen nicht. Die Werte in luftgesättigten, schwefelsauren Lösungen (600 bis 700 mV) wurden auch von stundenlanger N_2 -Spülung kaum verändert.

9.4. Schlußfolgerungen

Nach der Größe der Ruhepotentiale zu urteilen, sind auch an nicht anodisch behandelten Pt- und Ir-Elektroden sauerstoffhaltige Oberflächenschichten zu erwarten [57]; z.B. können beim Schleifen an der Luft durch örtlich erhöhte Temperatur dünne Oxidschichten entstanden sein, die später nur langsam abgebaut werden. Die aus Dreiecksspannungs- und Ladungskurven ermittelten Bildungspotentiale von Oxidschichten (Abschnitt 13.1.) liegen an Pt und an Ir sogar etwas niedriger als die gemessenen Ruhepotentiale.

Unter anodischer bzw. kathodischer Polarisation sind im folgenden Stromimpulse mit Spannungen höher bzw. niedriger als das Ruhepotential zu verstehen.

10. Wasserstoff-Elektrosorption an Platin

10.1. Reaktion und Potentialbereich

Seit den Arbeiten von H. Will [15] ist es üblich, den Potentialbereich zwischen kathodischer H_2 -Entwicklung und dem sogenannten "Doppelschichtbereich", wo bei Potentialänderung gemessene Ströme etwa der Aufladung der Grenzschichtkapazität entsprechen, als Bereich der kathodischen H-Chemisorption oder Volmer-Reaktion [1, 55]



zu bezeichnen. An Edelmetallen (Pt, Ir, Rh) kann die Volmer-Reaktion in weitem Potentialbereich ungestört durch andere Reaktionen wie die anodische Oxydation von molekularem Wasserstoff oder Reduktion von molekularem Sauerstoff verfolgt werden, sofern für Abwesenheit der Gase gesorgt ist.

Der Bedeckungsgrad mit Wasserstoff nimmt mit fallendem Potential zu. Die obere Grenze der Volmer-Reaktion - nachweisbar mit instationären elektrochemischen Meßmethoden [1-10, 13-22] - liegt bei $U = 0,35$ bis $0,4$ V gegen eine reversible Wasserstoffelektrode in der gleichen Lösung.

Zur unteren Grenze hin, also bei hohem Bedeckungsgrad, überlagert sich bei elektrochemischen Untersuchungsmethoden dem Strom der Volmer-Reaktion jedoch der Strom der einsetzenden H_2 -Entwicklung. Es hängt also von der spezifischen Empfindlichkeit der angewandten Methode ab, bei welchen kathodischen Potentialen noch Aussagen möglich sind.

In der vorliegenden Arbeit soll die untere Grenze des untersuchten Potentialbereiches bei ca. $0,1$ V liegen. Hierfür ergibt sich nach der Nernstschen Gleichung ein Gleichgewichtspartialdruck des Wasserstoffs von etwa $4 \cdot 10^{-4}$ bar, dem eine Konzentration von $3,2 \cdot 10^{-7}$ Mol/l bei einer H_2 -Löslichkeit von $0,017 \text{ cm}^3/\text{g } H_2O$ bei 25° [56] entspricht. Mit einer für ruhende Elektroden realistischen Diffusionsschichtdicke nach Nernst $\delta_N = 0,04 \text{ cm}$ errechnet sich daraus ein

kathodischer Gleichstrom $\leq 10^{-8} \text{ A cm}^{-2}$, so daß erfahrungsgemäß ein Einfluß der H_2 -Entwicklungs-Reaktion auf Impedanzmessungen selbst bei den guten Elektrokatalysatoren Pt und Ir nicht mehr zu erwarten ist.

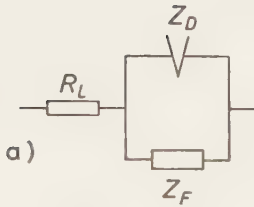
Bei $U = 0,1 \text{ V}$ ist früheren Arbeiten [6, 9, 14] zufolge die Elektrodenoberfläche etwa zur Hälfte mit atomarem Wasserstoff bedeckt.

10.2. Impedanzspektren bei Raumtemperatur

Die Spektren werden stark von der Vorgeschichte der Elektrode beeinflusst. Selbst wenn die Anwesenheit nachweisbarer Mengen von H_2 oder O_2 ausgeschlossen ist, hat sich in allen Fällen ein Einfluß einer vorausgehenden anodischen Oxydation oder kathodischen Reduktion nachweisen lassen. Die Spektren hängen vom vorgegebenen Potential ab und sie ändern sich zeitabhängig bei festgehaltenem Potential kontinuierlich über Stunden. An Platinelektroden wurden ca. 200 Spektren ausgewertet. Sie lassen sich im ganzen Potentialbereich und bei allen verwendeten Lösungen mit hoher Genauigkeit mittels derselben Ersatzschaltung Abb. 7a) und 7b) simulieren. Alle Verschiedenheiten können somit auf Änderungen der Impedanzelemente bei unveränderter Verknüpfung zurückgeführt werden.

Die Faraday-Impedanz Z_F wird erwartungsgemäß parallel zur Impedanz Z_D der Doppelschicht und in Serie zum Elektrolytwiderstand R_L zwischen Elektrodenoberfläche und Potentialsonde gefunden.

Die Doppelschichtimpedanz Z_D läßt sich in den sauren Lösungen nur näherungsweise durch eine normale Kapazität wiedergeben. Eine bessere Beschreibung wird im gemessenen Frequenzbereich zwischen 10 Hz und 100 kHz durch einen Kondensator C_D mit konstantem, frequenzunabhängigem Verlustwinkel δ erreicht, wobei δ zwischen 2° und 10° liegt. Z_D hängt von Intensität und Dauer einer vorausgehenden anodischen Oxydation ab. Dies zeigt sich im Doppelschichtbereich deutlicher als bei den niedrigen Potentialen des Wasserstoff-Chemisorptionsbereiches. Es soll deshalb später (in Kapitel 13) ausführlicher auf diese Zusammenhänge und auf Aussagemöglichkeiten zur Oberflächenrauigkeit eingegangen werden.



Elektrodenimpedanz

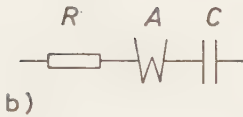
Faraday-Impedanz Z_F

Abb. 7 Ersatzschaltung für die Impedanz von Platinelektroden im Bereich der H-Elektrosorption

- a) Elektrodenimpedanz mit Faraday-Impedanz Z_F , Doppelschichtimpedanz Z_D und Elektrolytwiderstand R_L .
- b) Faraday-Impedanz Z_F für die H-Elektrosorption

Die Faraday-Impedanz Z_F setzt sich bei allen Impedanzspektren in sauren und alkalischen Lösungen aus drei in Serie geschalteten Impedanzelementen⁺ zusammen.

Widerstand	R	
Warburg-Impedanz	$W = A/\sqrt{i\omega} = (1-i) A/\sqrt{2\omega}$	(11)
Kapazität	$Z_C = 1/(i\omega C)$	

Die Werte R , A und C dieser Schaltelemente sind unabhängig von der Frequenz, eine wichtige Voraussetzung für einen direkt formulier-

⁺ Zur Vereinfachung der Gleichungen wird die komplexe Schreibweise mit $i^2 = -1$ und die Kreisfrequenz $\omega = 2\pi f$ benutzt.

baren Zusammenhang mit thermodynamischen und kinetischen Größen. Es liegt nahe, R dem Ladungsdurchtritt (mit der Austauschstromdichte j_0) bei der Elektrosorption

$$R = RT/(zFj_0 a^+) \quad (12)$$

und C der Änderung eines Bedeckungsgrades θ zuzuschreiben

$$C = z^2 F^2 \Gamma \theta a^+ / RT \quad (13)$$

wobei a^+ die wahre Elektrodenoberfläche und Γ die Flächendichte der Oberflächenplätze ist.

Die Warburg-Impedanz deutet auf Diffusion eines Stoffes S in der Lösung hin; Parameter A hängt dann ab von der Konzentration c unmittelbar vor der Elektrodenoberfläche:

$$A = \nu^2 RT / (z^2 F^2 \sqrt{D} c a) \quad (14)$$

wobei ν stöchiometrischer Koeffizient, D Diffusionskonstante von S und z Durchtrittsladungszahl sind. Hier ist für die Oberfläche ein Wert $a < a^+$ einzusetzen, da die Eindringtiefe $\sqrt{2D/\omega}$ der Konzentrationswelle [33] größer ist als die Rauigkeitstiefe. Beziehung (14) gilt, wie Gerischer [35] gezeigt hat, ebenso wie (12) und (13) in dieser Form nur im Grenzfall verschwindend kleiner Durchtrittsströme.

Bei einigen Meßreihen wurde in den Rechnungen die Doppelschichtimpedanz durch einen normalen Kondensator ersetzt. Die Annäherung der berechneten an die gemessenen Spektren verschlechtert sich dabei deutlich, wie z.B. aus Abweichungen im Phasenwinkel bei einer Anzahl von Frequenzen ersichtlich ist. Eine Gegenüberstellung in den Tabellen 1 und 6 zeigt jedoch, daß Folgerungen aus Größe und Zeitabhängigkeit der Parameterwerte R , C , A uneingeschränkt gültig bleiben.

Bei Messungen der Potentialabhängigkeit der Impedanz (Tabelle 1) bleibt der monotone Verlauf für A und C erhalten, bei höheren Potentialen kann dagegen R in manchen Fällen zu klein gefunden wer-

den. Der Grund ist einleuchtend: Die unberücksichtigten, realen Anteile von Z_D erniedrigen den wahren Wert von R , was sich besonders bei großer Faraday-Impedanz bemerkbar macht.

10.2.1. Potentialabhängigkeit der Impedanz an ruhenden Elektroden

In diesem Abschnitt wird die Potentialabhängigkeit der H-Elektrosorption und der Doppelschichtaufladung anhand der Faraday-Impedanz Z_F (Parameter R, C, A) bzw. der Doppelschicht-Impedanz Z_D (Parameter C_D, δ) an verschiedenen polierten und anodisch vorbehandelten Platinelektroden bestimmt.

Für polierte Elektroden wurde bei der Messung in folgender Weise vorgefahren: Nach schrittweiser Erniedrigung des Elektrodenpotentials U wird bei konstantem Wert von U jeweils ein Impedanz-Spektrum aufgezeichnet. Der zeitliche Abstand zwischen zwei aufeinanderfolgenden Spektren beträgt dabei ca. 15 Minuten.

Die aus den Spektren in schwefelsaurer (Abb. 8) und alkalischer Lösung (Abb. 9) ermittelten potentialabhängigen Parameterwerte sind in den Tabellen 1 bzw. 2 angegeben.

Zur anodischen Vorbehandlung ("Aktivierung") von Elektroden in verdünnter H_2SO_4 wurde dagegen vor jedem Impedanzspektrum

- 30 Sekunden lang bei 1,766 V anodisch mit Strömen größer als $200 \mu A$ belastet
- 10 bis 15 min. lang mit 0,8 bis 0,5 V zur Reduktion von vorher entstandenem molekularem Sauerstoff polarisiert bis der Strombetrag unter $1 \mu A$ abgesunken war.

Danach sind sowohl Impedanzspektren (Abb. 10) als auch Parameterwerte der H-Elektrosorption und der Doppelschicht charakteristisch verändert gegenüber polierten Elektroden bei gleichem Potential.

Aus Tabelle 3 ist ersichtlich, daß bei allen untersuchten Potentialen C und C_D größer, R und A dagegen kleiner gefunden werden. Vor allem der Abbau kinetischer Hemmungen, unmittelbar ersichtlich aus den Werten von R und A , kann dabei nicht allein mit der Aufräuhung der Oberfläche erklärt werden. Denn dafür kommt entsprechend der Vergrößerung von C_D nur ein Faktor zwischen 5 und 6 in Frage.

Bei niedrigen Potentialen wird $Z_F \ll Z_0$. Da Parallelschaltung vorliegt, kann Z_0 nicht mehr genau bestimmt werden. Es bleibt jedoch anzumerken, daß der Warburgparameter A, der nach intensiver Aktivierung und bei niedrigen Potentialen sehr kleine Werte annimmt, stets sicher als Teilimpedanz von Z_F nachweisbar ist.

Nehmen wir Gleichgewicht der H-Elektrosorption für alle Potentiale U an, so kann anstelle von R nach (12) die jeweilige Austauschstromdichte j_0 angegeben werden. Wir erhalten bei pH = 0 mit $z = 1$ und $a \approx a^+$ für eine polierte Elektrode aus Tabelle 1

$$0,3 \text{ mA/cm}^2 < j_0 < 0,6 \text{ mA/cm}^2$$

und für anodische aktivierte, aufgerauhte Oberflächen mit $a^+ \approx 6 \cdot a$ aus Tabelle 3

$$1,5 \text{ mA/cm}^2 < j_0 < 0,1 \text{ A/cm}^2 ,$$

die größeren Werte jeweils bei den niedrigsten untersuchten Potentialen $U = 0,1 \text{ V}$.

Tabelle 1: Potentialabhängige Parameterwerte an Pt/0,05 M H₂SO₄ + 0,5 M Na₂SO₄ ohne anodische Vorbehandlung. (Bei verlustfrei angenommener Doppelschichtimpedanz ergeben sich die Werte in Klammern.)

$\frac{U}{V}$	$\frac{R_L}{\Omega}$	Z_F			Z_D	
		R/Ω	$A/\Omega \cdot s^{-1/2}$	$C/\mu F$	$C_D/\mu F$	$\delta /^\circ$
0,4..0,5	3,2±0,1 (3,2)	- (0)	- (2100)	- (30)	22,6±0,3 (15)	9,7±0,3 (0)
0,3	3,2±0,1 (3,2)	49±14 (0)	3450±250 (1500)	26±2 (55)	21,3±0,6 (15)	9,8±0,4 (0)
0,25	3,2±0,1 (3,2)	42±6 (0,5)	2110±105 (1500)	57±5 (90)	18,9±0,6 (14)	9,2±0,5 (0)
0,2	3,2±0,1 (3,2)	38±4 (7)	1437±110 (1300)	117±4 (170)	17,6±0,8 (14)	9,5±0,8 (0)
0,15	3,1±0,1 (3,2)	37,7±2 (8)	1062±32 (1100)	203±19 (320)	17,4±0,4 (13)	11,1±0,6 (0)
0,1	3,1±0,1 (3,2)	27,1±1,1 (10)	796±24 (850)	460±34 (650)	15,7±0,3 (12)	9,0±1 (0)
0,08	3,1±0,1 (3,2)	27,7±1,2 (15)	808±48 (850)	836±50 (800)	14,9±0,3 (12)	7,4±0,8 (0)

Tabelle 2: Potentialabhängige Parameter an Pt/1 M NaOH ohne anodische Vorbehandlung

$\frac{U}{V}$	$\frac{R_L}{\Omega}$	Z_F			Z_D	
		R/Ω	$A/\Omega \cdot s^{-1/2}$	$C/\mu F$	$C_D/\mu F$	$\delta /^\circ$
0,4..0,5	0,30±0,01	-	-	-	63,3±2	5,0±0,5
0,3	0,29±0,01	179±29	675±170	56,4±2,5	70,0±3	4,7±0,8
0,2	0,30±0,01	27,6±1	304±23	193±5	71,4±4	3,4±0,4
0,1	0,30±0,01	9,7±0,4	142±9	373±15	70,3±4	2,5±0,4

Tabelle 3: Potentialabhängige Parameterwerte an Pt/0,05 M H₂SO₄ + 0,5 M Na₂SO₄ nach anodischer Aktivierung. (Wenn Parameterwerte nur sehr ungenau bestimmbar sind, wurden sie in Klammern gesetzt.)

$\frac{U}{V}$	$\frac{R_L}{\Omega}$	Z_F			Z_D	
		R/Ω	$A/\Omega s^{-1/2}$	$C/\mu F$	$C_D/\mu F$	$\delta / ^\circ$
0,4..0,5	0,90±0,05	-	-	-	89±4	6,4±0,8
0,35	0,88±0,01	1,6±0,2	52,2±10	70,8±3,5	75±6	8,8±0,2
0,3	0,86±0,01	0,44±0,03	23,4±1,9	353±32	81±17	11,1±4,7
0,25	0,86±0,01	0,17±0,05	9,8±1,4	818±41	84±23	10,5±4,4
0,2	0,85±0,01	0,07±0,01	4,9±1,4	1260±140	(85)	(7)
0,15	0,84±0,02	0,03±0,02	2,7±0,4	2020±130	(96)	(4)
0,1	0,85±0,02	0,03±0,03	2,1±0,5	2060±185	(100)	(5)

10.2.2. Auswirkung anodischer Aktivierung unterschiedlicher Intensität auf die Impedanz ruhender Elektroden

Nachdem im letzten Abschnitt gezeigt wurde, daß vorausgehende anodische Belastung der Elektroden Einfluß hat auf die nachfolgende H-Elektrosorptionsreaktion, soll in diesem Abschnitt die Auswirkung von Intensität und Dauer anodischer Impulse genauer untersucht werden.

Hierzu wurden an verschiedenen Elektroden in saurer Lösung zuerst Impedanzspektren bei $U = 0,1$ V aufgenommen und anschließend mit Potentialen polarisiert, die über dem Bereich der H-Elektrosorption liegen.

Die veränderten Parameterwerte in nachfolgenden, bei ebenfalls 0,1 V gemessenen Spektren gegenüber den vorausgegangenen zeigen dann die Auswirkung der anodischen Belastung auf die H-Elektrosorption. In Tabelle 4 sind Ergebnisse sowie Zeitdauer und Potential der jeweiligen anodischen Belastung angegeben. Man erkennt, daß Polarisierung im Doppelschichtbereich nur bei extrem großen Ausgangswerten A und R (z.B. in der ersten Zeile) zu nachfolgend kleineren Werten führt.

C und C_D werden davon nicht merklich verändert. Nach hinreichend intensiver anodischer Belastung ergeben sich dagegen selbst bei Ausgangszuständen vergleichsweise niedriger Elektrodenimpedanz verringerte Werte von A und R bzw. größeren Kapazitäten C und C_D .

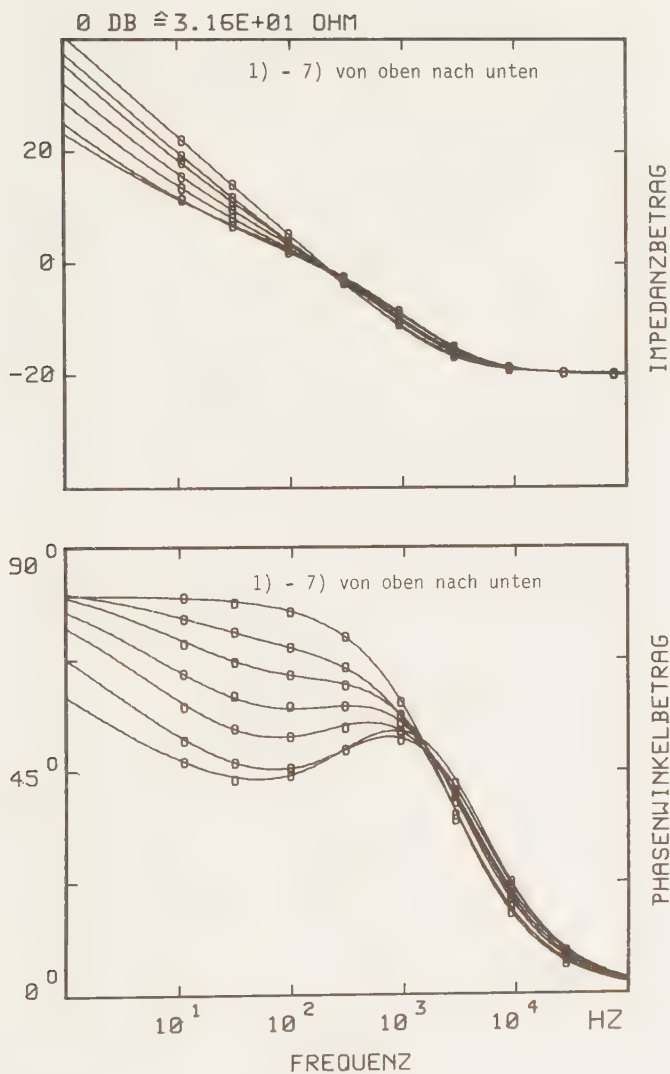


Abb. 8 Impedanzspektren an Pt/0,05 M H_2SO_4 + 0,5 Na_2SO_4
ohne anodische Vorbehandlung

- 1) 0,4..0,5 V 2) 0,3 V 3) 0,25 V 4) 0,2 V
5) 0,15 V 6) 0,1 V 7) 0,08 V

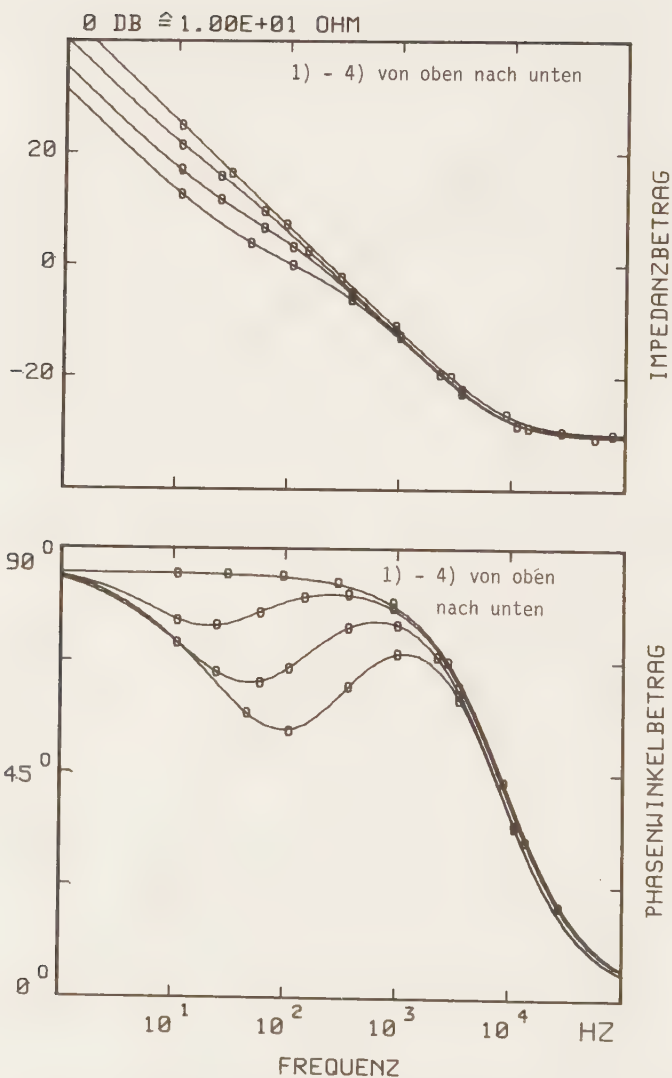


Abb. 9 Impedanzspektren an Pt/1 M NaOH ohne anodische Vorbehandlung

1) 0,4..0,5 V 2) 0,3 V 3) 0,2 V 4) 0,1 V

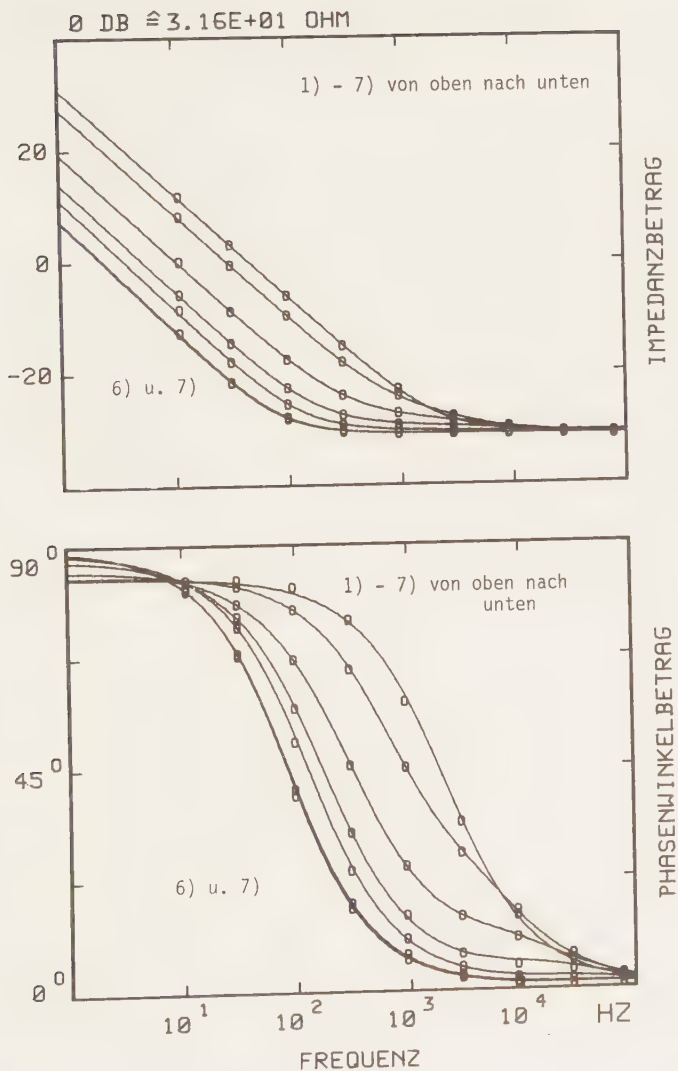


Abb. 10 Impedanzspektren an Pt/0,05 M H_2SO_4 + 0,5 M Na_2SO_4 nach anodischer Aktivierung

- 1) 0,4..0,5 V 2) 0,35 V 3) 0,3 V 4) 0,25 V
5) 0,2 V 6) 0,15 V 7) 0,1 V

In schwefelsauren Lösungen konnte außerdem nachgewiesen werden, daß sich zyklische Polarisation zwischen H_2 - und O_2 -Entwicklung oder Vorbehandlung mit H_2O_2 (vgl. Tabelle 10) wie anodische Vorbehandlung auswirkt.

In Natronlauge gelingt es dagegen nicht, durch anodische Impulse Reaktionshemmungen (Parameter A und R) in gleichem Ausmaß wie in sauren Lösungen abzubauen. Dies ist in Tabelle 5 zu sehen, wo vor jedem Spektrum - ausgenommen beim ersten - jeweils 30 s lang anodisch bei 1,76 V belastet wurde. Nach dem 5. Stromimpuls bewirken weitere Impulse gleicher Intensität keine weitere Veränderung der Parameterwerte. Auch die übrigen Parameter C, C_D und δ werden in alkalischer Lösung durch anodische Vorbehandlung weniger beeinflußt als in schwefelsaurer Lösung.

Außerdem wird der Verlustwinkel δ in alkalischen Lösungen kleiner gefunden als in sauren Lösungen bei gleicher Vorbehandlung der Elektroden.

Tabelle 4: Einfluß von Potential und Dauer vorausgehender anodischer Belastung auf Parameterwerte an Pt/0,05 M H₂SO₄ + 0,5 M Na₂SO₄ bei U = 0,1 V.

Im oberen Teil einer Zeile sind jeweils Parameterwerte eines Spektrums für ausgewählte Ausgangszustände bei U = 0,1 V angegeben. Darunter stehen Werte von Spektren, die sich beim gleichen Potential wenige Minuten nach zwischenzeitlicher anodischer Belastung an derselben Elektrode ergeben.

*)	$\frac{R_L}{\Omega}$	Z_F			Z_D	
		R/Ω	A/Ωs ^{-1/2}	C/μF	C _D /μF	δ/°
10 min 0,5 V	2,8±0,1 2,8±0,1	91,7±6,4 31,7±1	1220±70 622±40	557±41 514±25	11,9±0,4 10,5±0,4	7,5±0,8 11,1±0,8
1 s 1,566 V	0,28±0,01 0,29±0,01	1,6±0,1 0,39±0,04	72,5±3 23,4±2	930±30 1250±38	47,6±1,1 72,6±3	8,7±0,6 7,7±2
10 s 1,566 V	0,28±0,01 0,29±0,01	1,7±0,1 0,27±0,02	78,2±2 14,7±2	1094±80 1508±40	30,3±1,1 64,0±7	7,3±0,5 8,1±3
5 min 1,766 V	0,27±0,01 0,28±0,01	2,8±0,1 0,17±0,02	48,5±3 7,5±1,5	1210±70 1920±77	20,1±0,8 46,4±6,5	6,9±2 10,3±3

*) Potential und Dauer anodischer Impulse

Tabelle 5: Auswirkung vorausgegangener anodischer Impulse auf die Parameterwerte von Pt/1 M NaOH bei U = 0,1 V.

Puls- zahl	$\frac{R_L}{\Omega}$	Z_F			Z_D	
		R/Ω	A/Ωs ^{-1/2}	C/μF	C _D /μF	δ/°
0	0,36±0,01	6,0±0,3	180±7	431±10	57±1	0,6
1	0,36±0,01	5,3±0,2	58,6±7,4	586±14	68,7±1,4	0,5
2	0,36±0,01	4,4±0,2	47,0±5,3	672±28	68,3±1	0,9
3	0,37±0,01	3,9±0,1	34,0±2	707±42	66,8±1,3	0,5
5...10	0,39±0,01	4,0±0,1	28,5±5,5	690±49	66,4±2,3	0,8

10.2.3. Zeitabhängigkeit der Impedanz an ruhenden Elektroden bei festgehaltenem Potential

In diesem Abschnitt werden zeitliche Veränderungen der Elektrodenimpedanz im Bereich der H-Elektrosorption bei festgehaltenen Potentialen U beschrieben. Es wurden polierte, verschieden aktivierte und kathodisch vorbehandelte Elektroden untersucht.

Die Tabellen 6 und 7 zeigen Impedanzparameter, wie sie an polierten Elektroden in schwefelsaurer bzw. alkalischer Lösung auftreten, wenn deren Potential nach längerer Verweilzeit am stromlosen Ruhewert unmittelbar vor Aufnahme des ersten Spektrums auf den Meßwert $U = 0,1$ V geändert wird. Im Zeitverhalten der Parameter besteht kein prinzipieller Unterschied zu anodisch aktivierten Elektroden, vgl. Tabelle 8: Die kinetischen Hemmungen R und A wachsen immer an und die Kapazitätswerte von C und C_D klingen in allen Fällen ab. Oft wird jedoch beobachtet, daß Veränderungen an aktivierten Elektroden langsamer ablaufen.

Auch bei höheren Potentialen werden zeitliche Veränderungen von Impedanzparametern mit den gleichen Tendenzen beobachtet. In Tabelle 9 ist dies für $U = 0,2$ V an einer anodisch aktivierten Elektrode, in Tabelle 10 für $U = 0,3$ V an einer chemisch oxydierten Elektrode demonstriert. Zu diesem Zweck wurde eine H_2O_2 -Konzentration von ca. $0,1$ Mol/l im Elektrolyten vorgegeben. Als gesamtstromloses Ruhepotential stellt sich dabei ein stabiler Wert von 836 mV ein, vgl. [58]. Da H_2O_2 an Platinelektroden katalytisch zersetzt wird, klingt die Konzentration von H_2O_2 im Verlauf mehrerer Stunden auf Werte ab, die sich in Impedanzspektren nicht mehr bemerkbar machen.

Die chemische Vorbehandlung mit H_2O_2 wirkt sich, obwohl das Potential zu keiner Zeit über 836 mV lag, wie eine intensive anodische Aktivierung aus. Dies konnte auch anhand von Spektren bei $U = 0,1$ V gezeigt werden.

Um Auswirkungen vorausgehender kathodischer Polarisation auf die H-Elektrosorption und zeitabhängige Veränderungen der Impedanz festzustellen, wurden Spektren vor und nach 20 minütiger H_2 -Entwicklung aufgenommen.

Das bei $-0,1$ V mit einem kathodischen Strom von ca. -10 mA erzeugte H_2 -Gas wird später bei Potentialen über dem Gleichgewichtswert der entstandenen Wasserstoffelektrode mit einem anodischen Gleichstrom oxydiert, der zur Faraday-Impedanz Z_F der H-Elektrosorption zusätzliche, parallelgeschaltete Impedanzelemente (Widerstand R' und Warburg-Impedanz W')

$$Z' = R' + W'$$

zur Folge hat (vgl. Abschnitt 10.10., Tabelle 16).

Gleichströme der H_2 -Oxydation sind zwischen $0,1$ V und $0,4$ V jedoch nahe dem "Diffusionsgrenzstrom" was nach Untersuchungen von H. Gerischer [35]

$$W' \rightarrow \infty \quad \text{und damit} \quad Z' \rightarrow \infty$$

erwarten läßt.

Wie in Kapitel 14 und Tabelle 23 gezeigt wird, verläuft die Reduktion von gelöstem Sauerstoff zwischen $0,1$ und $0,4$ V ebenfalls im Grenzbereich, in dem sich deshalb auch die gleichen Grenzwerte für Teilimpedanzen $W'(O_2) \rightarrow \infty$ und $Z'(O_2) \rightarrow \infty$ ergeben. $Z'(O_2)$ bzw. $Z'(H_2)$ können deshalb in Ersatzschaltungen für Elektroden mit H-Elektrosorption meist unberücksichtigt bleiben. Kleine Konzentrationen von O_2 oder H_2 bewirken nur eine bei niedrigen Frequenzen schlechtere Kurvenanpassung berechneter an gemessene Spektren und etwas ungenauer optimierte Parameterwerte der H-Elektrosorption.

In Tabelle 11 werden Parameterwerte der H-Elektrosorption bei $U = 0,1$ V vor und nach H_2 -Entwicklung verglichen. Es zeigt sich, daß kathodische Polarisation keine Aktivierung der Elektrode für die Volmer-Reaktion bewirkt. Vielmehr wird beobachtet, daß R und A anwachsen, C , C_D und δ dagegen abklingen, ähnlich wie bei festgehaltenen Potentialen $0,1 \text{ V} \leq U \leq 0,3 \text{ V}$. Unterschiede sind nur beim Verlustwinkel δ erkennbar. δ weist nach H_2 -Entwicklung signifikant erniedrigte Werte auf.

Tabelle 6: Zeitabhängige Parameterwerte an Pt/0,5 M H₂SO₄ bei U = 0,1 V ohne anodische Vorbehandlung. (Bei verlustfrei angenommener Doppelschichtimpedanz ergeben sich die Werte in Klammern.)

Zeit — min	$\frac{R_L}{\Omega}$	Z_F			Z_D	
		R/Ω	$A/\Omega s^{-1/2}$	$C/\mu F$	$C_D/\mu F$	$\delta / ^\circ$
0	0,31±0,03 (0,27)	0,14±0,04 (0,15)	11,3±0,4 (14)	809±8 (850)	44,5±4 (20)	7,2±0,3 (0)
15	0,28±0,01 (0,28)	0,26±0,01 (0,24)	17,2±1,4 (18)	839±25 (855)	27,1±1,6 (19,5)	6,2±1,4 (0)
30	0,29±0,01 (0,29)	0,38±0,02 (0,33)	22,0±1 (23)	798±21 (820)	27,3±1,7 (21,5)	7,0±1,4 (0)
45	0,29±0,01 (0,31)	0,51±0,02 (0,44)	29,2±1,6 (30)	742±33 (755)	24,5±0,6 (19,7)	7,2±0,7 (0)
60	0,28±0,01 (0,31)	0,64±0,02 (0,53)	38,0±1,4 (40)	740±22 (768)	24,0±1 (20,3)	6,8±0,6 (0)
90	0,28±0,01 (0,32)	0,98±0,04 (0,85)	54,6±3,5 (55)	685±36 (702)	23,6±0,9 (20,0)	7,6±0,8 (0)
120	0,28±0,01 (0,32)	1,24±0,04 (1,06)	76,0±3 (76)	637±34 (652)	23,1±0,9 (19,6)	7,3±0,6 (0)
150	0,28±0,01 (0,31)	1,61±0,06 (1,27)	103,8±3 (109)	609±24 (679)	22,9±0,7 (18,8)	7,3±0,4 (0)
180	0,28±0,01 (0,29)	2,12±0,06 (1,51)	140±4 (147)	576±17 (662)	22,9±0,7 (17,5)	7,4±0,6 (0)
240	0,27±0,01 (0,30)	3,86±0,02 (2,43)	209±7 (222)	495±20 (598)	23,7±0,7 (18,3)	8,4±1,1 (0)

Tabelle 7: Zeitabhängige Parameterwerte an Pt/1 M NaOH bei $U = 0,1$ V ohne anodische Vorbehandlung.

Zeit min	$\frac{R_L}{\Omega}$	Z_F			Z_D	
		R/Ω	$A/\Omega \text{ s}^{-1/2}$	$C/\mu\text{F}$	$C_D/\mu\text{F}$	$\delta/^\circ$
0	$0,40 \pm 0,01$	$12,5 \pm 0,3$	50 ± 4	452 ± 24	$52,1 \pm 3$	$1,8 \pm 0,9$
30	$0,40 \pm 0,01$	$35,7 \pm 3$	355 ± 18	266 ± 7	$55,6 \pm 1$	$1,8 \pm 0,9$
60	$0,39 \pm 0,01$	$55,2 \pm 3$	710 ± 70	140 ± 4	$55,4 \pm 1$	$1,8 \pm 0,9$

Tabelle 8: Zeitabhängige Parameterwerte an Pt/0,05 M H_2SO_4 + 0,5 M Na_2SO_4 bei $U = 0,1$ V.

Zwei Spektrenserien nach jeweils vorausgegangener anodischer Belastung 5-7 min. lang bei 1,766 V an derselben Elektrode.

Zeit min	$\frac{R_L}{\Omega}$	Z_F			Z_D	
		R/Ω	$A/\Omega \text{ s}^{-1/2}$	$C/\mu\text{F}$	$C_D/\mu\text{F}$	$\delta/^\circ$
0	$0,28 \pm 0,01$	$0,8 \pm 0,1$	$17,7 \pm 2$	1540 ± 60	$29,3 \pm 1,5$	$10,8 \pm 1,7$
15	$0,27 \pm 0,01$	$1,2 \pm 0,1$	$23,8 \pm 5$	1460 ± 93	$24,1 \pm 1$	$8,8 \pm 1$
30	$0,28 \pm 0,01$	$1,7 \pm 0,1$	$30,8 \pm 6$	1370 ± 100	$22,1 \pm 0,8$	$7,3 \pm 0,6$
60	$0,27 \pm 0,01$	$2,2 \pm 0,1$	$38,5 \pm 2$	1290 ± 90	$20,8 \pm 1$	$7,2 \pm 0,4$
105	$0,27 \pm 0,01$	$2,8 \pm 0,1$	$48,5 \pm 3$	1210 ± 70	$20,1 \pm 0,8$	$6,9 \pm 2$
0	$0,28 \pm 0,01$	$0,17 \pm 0,02$	$7,5 \pm 1,6$	1920 ± 73	$46,4 \pm 6,5$	$10,3 \pm 3$
15	$0,29 \pm 0,01$	$0,35 \pm 0,03$	$10,6 \pm 0,8$	1600 ± 100	$43,4 \pm 4$	$6,3 \pm 3$
105	$0,29 \pm 0,01$	$0,8 \pm 0,08$	$29,7 \pm 1$	1274 ± 50	$36,7 \pm 1,3$	$5,4 \pm 2,5$

Tabelle 9: Zeitabhängige Parameterwerte an Pt/0,05 M H_2SO_4 + 0,5 M H_2SO_4 bei $U = 0,2$ V nach intensiver anodischer Aktivierung

Zeit min	$\frac{R_L}{\Omega}$	Z_F			Z_D	
		R/Ω	$A/\Omega \text{ s}^{-1/2}$	$C/\mu\text{F}$	$C_D/\mu\text{F}$	$\delta/^\circ$
0	$0,85 \pm 0,01$	$0,07 \pm 0,01$	$4,9 \pm 1,4$	1260 ± 140	≈ 85	≈ 7
60	$0,85 \pm 0,01$	$0,47 \pm 0,04$	$23,1 \pm 1,3$	837 ± 25	$52,7 \pm 3,7$	$8,3 \pm 3,4$
120	$0,85 \pm 0,01$	$1,5 \pm 0,1$	$97,5 \pm 11$	552 ± 21	$44,8 \pm 1,8$	$7,9 \pm 1$
180	$0,86 \pm 0,02$	$3,4 \pm 0,2$	215 ± 17	440 ± 66	$40,6 \pm 1,2$	$7,4 \pm 1,3$

Tabelle 10: Zeitabhängige Parameterwerte an Pt/0,05 M H_2SO_4 + 0,5 M Na_2SO_4 bei $U = 0,3$ V nach vorausgegangener chemischer Vorbehandlung mit H_2O_2 .

Zeit min	$\frac{R_L}{\Omega}$	Z_F			Z_D	
		R/Ω	$A/\Omega \text{ s}^{-1/2}$	$C/\mu\text{F}$	$C_D/\mu\text{F}$	$\delta/^\circ$
0	$2,73 \pm 0,05$	$1,8 \pm 0,4$	131 ± 6	290 ± 7	$83,6 \pm 2$	$14,9 \pm 0,7$
30	$2,71 \pm 0,05$	$13,4 \pm 4,4$	319 ± 16	231 ± 18	$68,1 \pm 2$	$12,5 \pm 1,2$

Tabelle 11: Zeitabhängige Parameterwerte und Gleichströme an Pt/0,05 M H_2SO_4 + 0,5 M Na_2SO_4 bei $U = 0,1$ V vor und nach kathodischer H_2 -Entwicklung.

Das erste Spektrum wurde in einer anodisch aktivierten Elektrode aufgenommen, das zweite unmittelbar nach zwischenzeitlicher H_2 -Entwicklung und das dritte 15 min später an derselben Elektrode. Gleichströme J sind entweder durch die Reduktion von O_2 , anwesend als Folge der vorausgegangenen anodischen Aktivierung verursacht, bzw. auf die Oxydation von vorher kathodisch erzeugtem H_2 zurückzuführen.

Spektrum Nr.	$\frac{R_L}{\Omega}$	Z_F			Z_D		J μA
		R/Ω	$A/\Omega \text{ s}^{-1/2}$	$C/\mu\text{F}$	$C_D/\mu\text{F}$	$\delta/^\circ$	
1	$0,9 \pm 0,1$	0,1	$8,6 \pm 2$	1170 ± 170	≈ 100	≈ 9	-1
2	$1,34 \pm 0,03$	$1,5 \pm 0,1$	112 ± 9	441 ± 25	$58,9 \pm 2,2$	$2,4 \pm 1,4$	+50
3	$1,25 \pm 0,03$	$2,1 \pm 0,2$	163 ± 18	352 ± 30	$55,7 \pm 3,5$	$1,3 \pm 1,6$	+26

10.2.4. Vergleich der zeitabhängigen Impedanz von ruhenden mit bewegten Elektroden bei festgehaltenem Potential

Zur Simulation der im Potentialbereich der H-Elektrosorption gemessenen Impedanzspektren ist in Ersatzschaltungen stets eine Warburg-Impedanz W (11) notwendig. Sie weist auf die Diffusion eines Stoffes in der Lösung hin.

Der Parameterwert A von W unterliegt nach den Ergebnissen vom letzten Abschnitt auch zeitlichen Veränderungen. An ruhenden Elektroden ist die Nernstsche Diffusionsschichtdicke δ_N zwar ebenfalls nicht stationär [59], trotzdem kann sie den Warburg-Parameter A nicht direkt beeinflussen, denn A hängt nach (14) nicht von δ_N ab.

Nur wenn die Eindringtiefe der Konzentrationswelle $\delta = \sqrt{2D/\omega}$ [57] nicht mehr klein gegenüber δ_N ist, muß die Warburg-Impedanz durch die kompliziertere "Nernst-Impedanz" [34] ersetzt werden, die auch δ_N als Parameter enthält. Dieser Fall ist jedoch für alle Versuchsbedingungen der vorliegenden Arbeit auszuschließen.

Wenn überhaupt Diffusionsprozesse in der Lösung Ursache von W sind - was im nächsten Abschnitt diskutiert wird -, dann kann der zeitabhängige Warburgparameter A nur mit der instationären Konzentration einer diffundierenden Spezies erklärt werden. Diese Konzentration müßte sich allerdings durch schnellere Transportprozesse, d.h. auch durch Rühren beeinflussen lassen.

Zu diesem Zweck wurde die Zeitabhängigkeit der Impedanzparameter an verschiedenen Elektroden jeweils in Ruhe und bei Rotation mit $46,5 \text{ s}^{-1}$ ermittelt.

An den rotierenden Elektroden verändert sich die gemessene Impedanz schneller als an ruhenden Elektroden und sogar stark während der Laufzeit kontinuierlicher Spektren (Abb. 11.1.). In solchen Fällen wurden Parameterwerte durch Kurvenanpassung berechneter Impedanzspektren an Sollwerte (Abb. 11.2.) ermittelt, die durch nichtlineare Interpolation der Impedanz- und Phasenwinkelbeträge bei 10 Frequenzen aus den kontinuierlichen Spektren erhalten wurden. Das Verfahren zur nichtlinearen Interpolation wurde zuerst von W. Meißner [30] angegeben.

Voraussetzung für brauchbare Vergleichsmessungen ist, daß der-

selbe Ausgangszustand der Elektrode reproduzierbar eingestellt werden kann. In zwei Meßreihen, deren Ergebnisse in Tabelle 12 und 13 angegeben sind, ist dies durch anodische Oxydation von 5 min Dauer bei 1,766 V gut gelungen. Tabelle 12 zeigt eine Elektrode mit der üblichen Oberfläche von $1,54 \text{ cm}^2$. In Tabelle 13 ist die Oberfläche dagegen mit $0,635 \text{ cm}^2$ um den Faktor 2,4 kleiner. Bei sonst gleichen Bedingungen, die allerdings kaum realisierbar sind, würden sich in Tabelle 12 zu gleichen Zeiten 2,4-fach kleinere Werte von R und A und 2,4-fach größere Werte von C und C_D gegenüber Tabelle 13 ergeben. Die Meßwerte entsprechen gut den Erwartungen.

Tabelle 12: Zeitabhängige Parameterwerte von Pt/0,05 M H_2SO_4 + 0,5 M Na_2SO_4 bei $U = 0,1 \text{ V}$ nach Ausgangszuständen mit niedriger Impedanz. (Beispiel mit Elektrodenoberfläche $1,54 \text{ cm}^2$.)

Zeile 1-3: Parameterwerte an ruhender Elektrode nach anodischer Aktivierung.

Zeile 4-10: Parameterwerte an derselben Elektrode nach erneuter anodischer Belastung (Spektren in Abb. 11.1.). Das erste Spektrum ist als Vergleichsspektrum wieder bei unbewegter Elektrode aufgenommen; der Zustand beim Zeitpunkt 0 min sozusagen "eingefroren". Die Parameterwerte bei späteren Zeiten wurden aus kontinuierlichen Spektren bei Rotation der Elektrode mit $46,5 \text{ s}^{-1}$ erhalten.

Zeit min	R_L Ω	Z_F			Z_D	
		R/Ω	$A/\Omega \text{ s}^{-1/2}$	$C/\mu\text{F}$	$C_D/\mu\text{F}$	$\delta /^\circ$
0	$2,9 \pm 0,1$	$1 \pm 0,1$	$30,2 \pm 7,5$	1230 ± 73	33 ± 14	$13,4 \pm 5$
15	$2,9 \pm 0,1$	$2,6 \pm 0,2$	$59,4 \pm 10,5$	1050 ± 50	24 ± 4	$14,3 \pm 2$
30	$2,9 \pm 0,1$	$5,2 \pm 0,2$	113 ± 5	922 ± 18	$19,7 \pm 1,3$	$12,6 \pm 0,8$
0	$2,9 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,1$	$22,6 \pm 4$	1322 ± 26	32 ± 15	$13,5$
7,2	$2,9 \pm 0,1$	$6,6 \pm 0,3$	144 ± 13	765 ± 23	$19,6 \pm 2$	$13,1 \pm 0,8$
14,4	$2,9 \pm 0,1$	$11,5 \pm 0,5$	241 ± 21	739 ± 18	$18,1 \pm 0,5$	$11,4 \pm 1$
21,6	$2,9 \pm 0,1$	$18,9 \pm 0,6$	334 ± 21	657 ± 23	$17,5 \pm 0,5$	$11,0 \pm 0,6$
28,8	$2,9 \pm 0,1$	$27,0 \pm 1,4$	468 ± 22	656 ± 22	$16,5 \pm 0,5$	$9,2 \pm 0,6$
36,0	$2,9 \pm 0,1$	$37,9 \pm 1,4$	591 ± 32	635 ± 23	$16,0 \pm 0,5$	$9,0 \pm 1,1$
65,0	$2,9 \pm 0,1$	$91,7 \pm 6,4$	1216 ± 80	557 ± 41	$11,9 \pm 0,4$	$7,5 \pm 0,8$

Tabelle 13: Zeitabhängige Parameterwerte von Pt/0,05 M H_2SO_4 + 0,5 M Na_2SO_4 bei $U = 0,1$ V nach Ausgangszuständen mit niedriger Impedanz. (Beispiel mit Elektrodenoberfläche $0,635 \text{ cm}^2$.)

Zeile 1-4: Parameterwerte an ruhender Elektrode nach anodischer Aktivierung.

Zeile 5-8: Parameterwerte nach erneuter anodischer Belastung. Das erste Spektrum ist wieder an unbewegter, die folgenden dagegen bei Rotation mit $46,5 \text{ s}^{-1}$ aufgenommen.

Zeit min	R_L Ω	Z_F			Z_D	
		R/Ω	$A/\Omega \text{ s}^{-1/2}$	$C/\mu\text{F}$	$C_D/\mu\text{F}$	$\delta/^\circ$
0	$2,64 \pm 0,05$	$2,7 \pm 0,1$	90 ± 10	321 ± 7	$12,7 \pm 1$	$14,0 \pm 1,7$
15	$2,80 \pm 0,2$	$5,5 \pm 0,2$	192 ± 10	315 ± 35	$10,0 \pm 0,4$	$10,3 \pm 1$
45	$2,81 \pm 0,06$	$13,1 \pm 0,5$	492 ± 18	291 ± 7	$9,1 \pm 0,2$	$11,8 \pm 0,6$
95	$2,87 \pm 0,06$	$20,0 \pm 1,4$	761 ± 21	263 ± 8	$8,6 \pm 0,2$	$10,1 \pm 0,9$
0	$2,78 \pm 0,06$	$2,5 \pm 0,1$	92 ± 5	306 ± 28	$11,6 \pm 0,8$	$10,3 \pm 1,7$
15	$2,64 \pm 0,1$	69 ± 9	2490 ± 110	189 ± 14	$8,9 \pm 0,5$	$10,1 \pm 0,7$
30	$2,64 \pm 0,1$	300 ± 40	5120 ± 300	128 ± 21	$7,7 \pm 0,3$	$7,3 \pm 1$
60	$2,71 \pm 0,1$	514 ± 50	6430 ± 315	92 ± 13	$7,5 \pm 0,4$	$6,2 \pm 1$

10.3. Versuche zur Identifizierung des Verursachers der Warburg-Impedanz

Unter den möglichen Reaktionshemmungen der Wasserstoffelektrode wird auch eine Oberflächendiffusion von adsorbiertem Wasserstoff [3, 9], insbesondere an porösen Elektrokatalysatoren [60] diskutiert. Da unter speziellen Bedingungen auch Oberflächendiffusion [61] das dynamische Verhalten einer Warburg-Impedanz W zeigen kann, soll zunächst geklärt werden, ob W tatsächlich durch einen Diffusionsprozeß in der Lösung verursacht wird.

Zu diesem Zweck wurden Serien zeitabhängiger Impedanzspektren an rotierenden und an ruhenden Scheibenelektroden nach gleichem Ausgangszustand und sonst gleichen Bedingungen verglichen. Dabei zeigt sich zunächst qualitativ, daß A bei Rotation erheblich schneller anwächst als in Ruhe (Tabelle 12 und Tabelle 13).

Bei anderen Vergleichsspektren wurde dagegen auf gleiche Ausgangs-

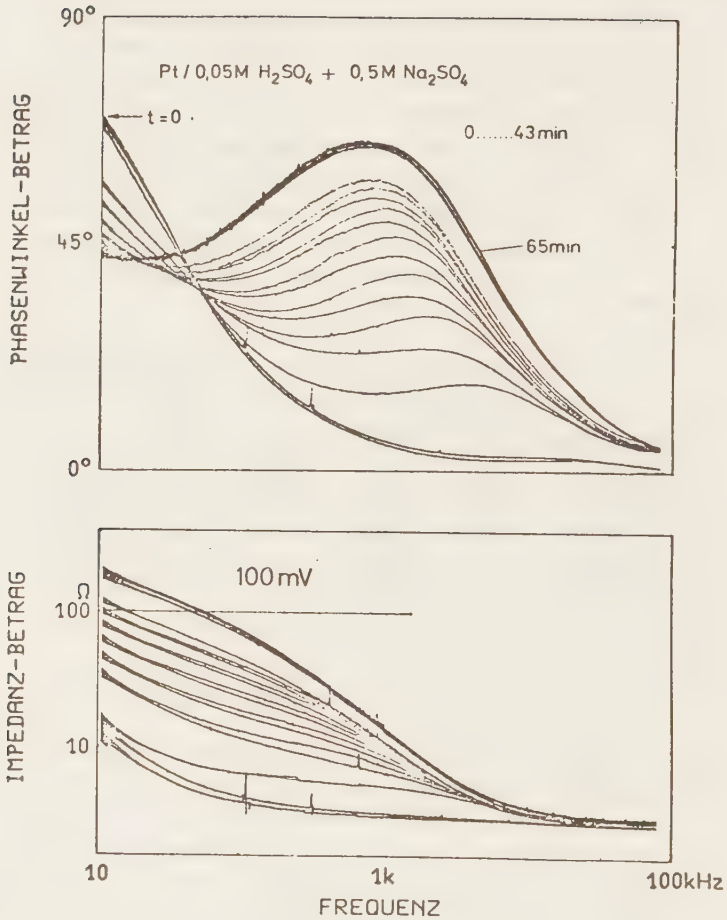


Abb. 11.1 Zeitabhängige Impedanzspektren an $\text{Pt}/0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ bei $U = 0,1 \text{ V}$ nach anodischer Aktivierung. Die Abbildung zeigt registrierte Meßkurven. Außer im Ausgangszustand sind alle Spektren bei Rotation mit $46,5 \text{ s}^{-1}$ aufgenommen, und zwar die Spektren von 0 bis 43 min kontinuierlich und das letzte nach 65 min.

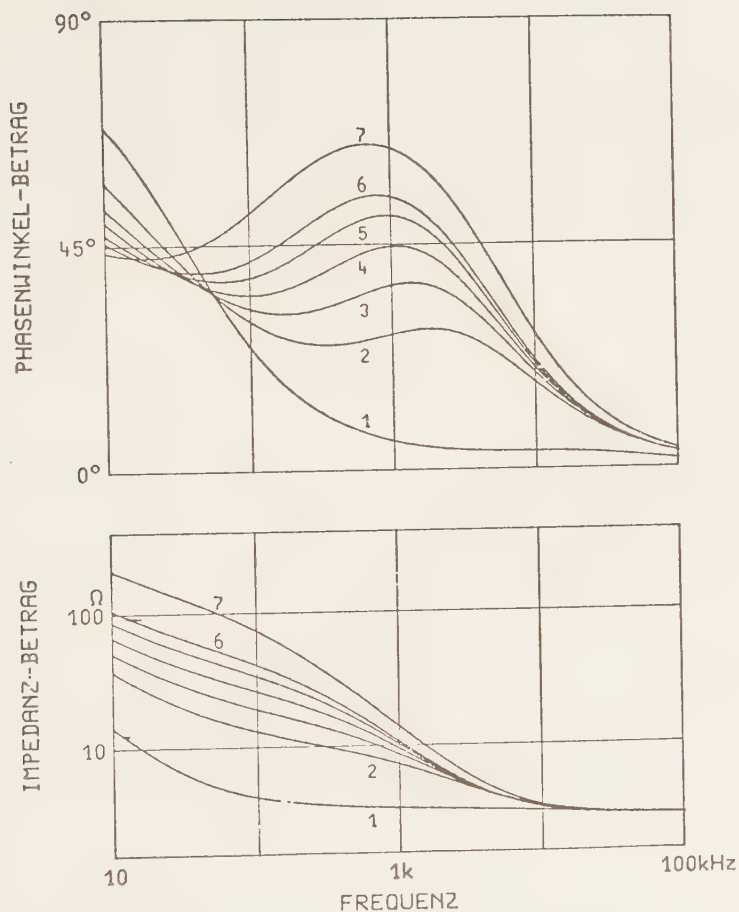


Abb. 11.2 Zeitabhängige Impedanzspektren an Pt/0,05 M H_2SO_4 0,5 M Na_2SO_4 bei $U = 0,1$ V nach anodischer Aktivierung. Durch Optimierung der Parameter berechnete Spektren. Kurve 1 im Ausgangszustand, Kurven 2...7 zu den Zeiten 7,2 / 14,4 / 28,8 / 36 / 65 min.

Die Sollwerte für die Optimierung der Kurven 2...6 sind durch nichtlineare Interpolation der Impedanz- und Phasenwinkelbeträge bei 10 Frequenzen aus den kontinuierlichen Spektren in Abb. 11.1 ermittelt. Gemessene Spektren in Abb. 11.1 und die berechneten Spektren 2...6 in Abb. 11.2 sind daher auch nicht deckungsgleich.

zustände für Spektren mit und ohne Rotation verzichtet. Dafür wurde jeglicher zwischenzeitlicher Eingriff zur Reproduktion gleicher Ausgangszustände wie Potentialänderungen, N_2 -Rührung oder dgl. vermieden. Das schnellere Anwachsen der Impedanz bei bewegter Elektrode ist dann aus den vergleichsweise größeren relativen Änderungen von $|Z|$ im logarithmischen Maßstab deutlich zu erkennen (Abb. 12). Beides weist deutlich auf Diffusion einer Spezies in der Diffusionsschicht des Elektrolytvolumens hin. Diese Substanz wird im folgenden S genannt.

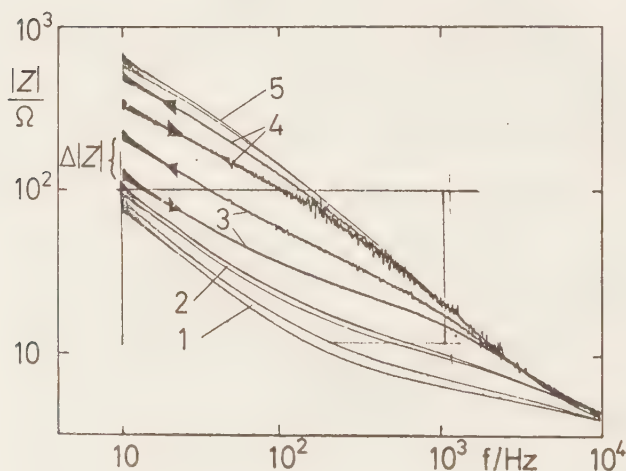


Abb. 12 Zeitabhängiges Anwachsen des Impedanzbetrages $|Z|$ an $Pt/0,05\text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,5\text{ M Na}_2\text{SO}_4$ bei $U = 0,1\text{ V}$. Die Meßkurven 1 bis 5 zeigen qualitativ die Veränderung $\Delta|Z|$ während der Meßzeit. Die Zeitdifferenz von Hin- und Rücklauf bei 10 Hz beträgt $7,2\text{ min}$
 1) 2) 5) bei unbewegter Elektrode
 3) 4) bei Rotation mit $46,5\text{ s}^{-1}$

Oberflächendiffusion als Ursache von W ist aber auch mit anderen experimentellen Ergebnissen nicht verträglich. Lorenz [61] sowie Fleischmann et.al. [62] haben ein Modell für Elektrokristallisation mit linearer Diffusion quer zu von Wachstumsstufen begrenzten Streifen der Breite 2λ behandelt, das man in grober Näherung auf die vorliegenden Prozesse anwenden kann, zumal jedes zutreffendere Modell Anteile radialer Diffusion enthalten müßte, die sich noch weniger gut durch eine Warburg-Impedanz beschreiben ließen. Die für das "Streifenmodell" resultierende Faraday-Impedanz enthält neben Durchtrittswiderstand R , Warburg-Impedanz W für Diffusion in der Lösung und Adsorptionskapazität Z_C noch eine von R , C und Oberflächendiffusionskonstante D_g abhängige Oberflächendiffusionsimpedanz

$$Z_g = \sqrt{(CVD_g (\tau^2 + i\omega))} \quad (\tau = RC) \quad (15)$$

Sie nimmt für nicht zu tiefe Frequenzen ($\tau\omega \ll 1$) das Verhalten einer Warburg-Impedanz mit $A \approx \lambda / (C\sqrt{D_g})$ an. Abgesehen von dieser Einschränkung ist Z im Vergleich zu W (Abb. 7) charakteristisch verschieden mit den anderen Elementen verknüpft (vgl. [62] S. 1259), nämlich parallel statt in Serie zu C . Dies ist mit den gemessenen Impedanzspektren unvereinbar.

Die bekannten Reaktionsteilnehmer der Volmer-Reaktion und die vorgegebenen Bestandteile der Lösung können als Verursacher der Warburg-Impedanz W ausgeschlossen werden, da die Größenordnung von A mit der Konzentration dieser Stoffe unvereinbar ist und überdies A im Laufe der Zeit stets zunimmt. Die Werte von A liegen in einem Bereich von etwa 2 bis $5000 \Omega s^{-1/2}$. Hierzu gehören nach (14) bei $a = 1,54 \text{ cm}^2$ für $|z| = |v| = 1$ Konzentrationen von 10^{-2} bis 10^{-5} Mol/l .

Molekularer Wasserstoff, der auch bei niedrigen positiven Potentialen in - entsprechend der Nernstschen Beziehung - kleiner Konzentration entsteht, scheidet aus, da A bei konstantem Potential U angenähert zeitunabhängige und meist zu große Werte annehmen müßte. Bei $U < 0,1 \text{ V}$ oder bei Vorgabe von H_2 wird dagegen eine durch H_2 -Diffusion verursachte Warburg-Impedanz beobachtet [6, 9], die parallel zur obigen Faraday-Impedanz zusätzlich auftritt (vgl. Abschnitt 10.10., Tabelle 16.1).

Molekularer Sauerstoff wird durch Spülen mit Inertgas weitgehend beseitigt. Zugabe von Sauerstoff führt zu einem Reduktionsstrom nahe dem Diffusionsgrenzstrom. Wie zu erwarten, macht sich dies im Impedanzspektrum dadurch bemerkbar, daß die Faraday-Impedanz durch einen parallelen Impedanz-Zweig vermindert ist, der Warburg-Parameter A aber unverändert bleibt. Dies zeigen zwei Impedanzspektren in Abb. 13, deren Meßbedingungen sich nur durch Ausschluß (Kurve 2) bzw. Zugabe von 1 bar O_2 (Kurve 3) unterscheiden. Das Spektrum im Ausgangszustand (Kurve 1), bei dem ein sehr viel niedrigerer Warburg-Parameter A und damit eine weit höhere Konzentration c von S auftritt, unterscheidet sich wesentlich von den genannten Spektren (Kurven 1 und 2). A kann also nicht durch die O_2 -Konzentration bestimmt sein. Die optimierten Parameterwerte zu den Spektren in Abb. 13 sind in Tabelle 14 angegeben.

Tabelle 14: Einfluß der Zugabe von O_2 auf die Parameter der Impedanz-Spektren in Abb. 13.

Kurve 1: Ausgangszustand bei 0,2 V

Kurve 2: Nach 90 min N_2 -Spülung bei 0,2 V

Kurve 3: Anschließend nach Sättigung der Lösung mit 1 bar O_2 .

O_2 -Zugabe bewirkt einen Parallelzweig (Parameter A' und R') von Z_F , aber keine merkliche Änderung von A, R und C.

Im Ausgangszustand betragen A und R dagegen nur einen Bruchteil dieser Werte.

Kurve	$\frac{R_L}{\Omega}$	Z_F			$Z_{ }$	
		R/Ω	$A/\Omega s^{-1/2}$	$C/\mu F$	$C_D/\mu F$	$\delta/^\circ$
1	607±9	1,8±0,1	205±7	127±3	29±3	9±3
2	584±3	34,8±7,6	5790±140	123±6	20±2	5±2
3 ⁺	588±2	34,8±5,6	5830±110	122±7	21±2	6±2

⁺ Zusätzlich $R' = 679±4$ und $A' < 24 s^{-1/2}$

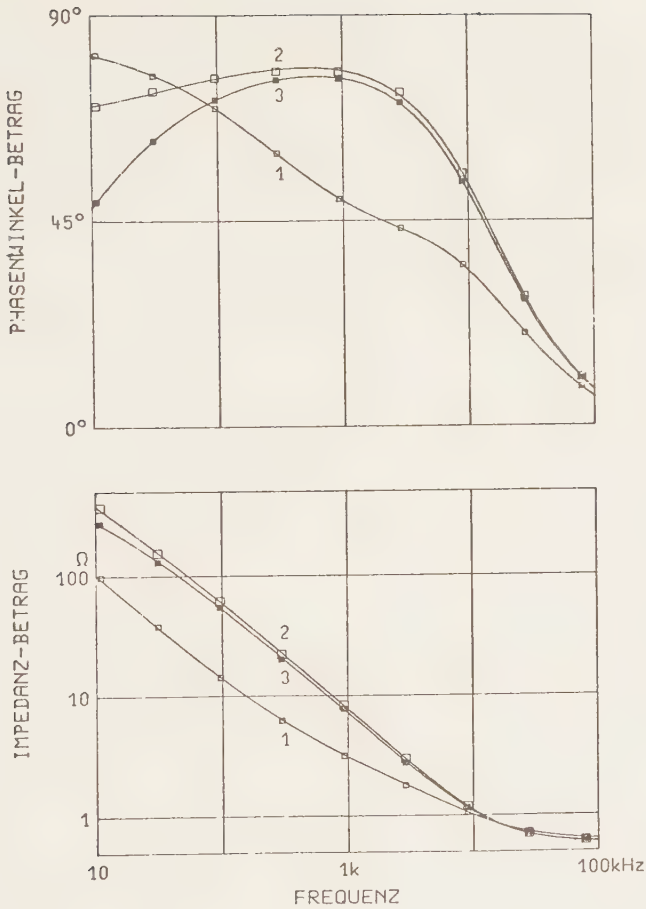


Abb. 13 Auswirkung der Zugabe von O_2 auf Impedanzspektren an ruhenden Elektroden $Pt/0,5\text{ M H}_2\text{SO}_4$ ohne anodische Aktivierung bei $U = 0,2\text{ V}$
 1) Ausgangszustand 2) 90 min N_2 -Spülung bei $0,2\text{ V}$
 3) Anschließend nach Sättigung der Lösung mit 1 bar O_2

Die mittlere Abweichung der Impedanzbeträge bzw. Phasenwinkel an den Stützstellen der Optimierung ("Meßpunkte") ist in Kurve 1 : 1,8%, 0,11° - Kurve 2 : 1,6%, 0,33° - Kurve 3 : 2,2%, 0,14°.

Abdiffusion zufälliger Verunreinigungen der Lösung oder der Metalloberfläche könnte zwar infolge Abklingens ihrer Konzentration Zunahme eines Warburg-Parameters bewirken; Reproduzierbarkeit in verschiedenen zusammengesetzten Lösungen wäre aber kaum zu erwarten. Als Ursache ausgeschlossen werden Verunreinigungen durch folgende Beobachtungen, die außerdem einen deutlichen Hinweis auf die Herkunft der diffundierenden Spezies S geben:

Nach vorausgehender anodischer Belastung (Aktivierung [6, 11]) im Potentialbereich beginnender Sauerstoffentwicklung ergibt sich im Potentialbereich der Wasserstoff-Elektrosorption aus Impedanzspektren stets ein zunächst relativ niedriger Warburg-Parameter, der innerhalb von einigen Stunden allmählich immer langsamer um bis zu drei Zehnerpotenzen ansteigt. Wichtig ist dabei, daß sich der Anfangswert durch Wiederholung der anodischen Aktivierung reproduzierbar in kurzer Zeit wieder einstellen läßt. Die verursachende Substanz S wird demnach als Folge anodischer Belastung an der Metalloberfläche neu gebildet und bei tieferen Potentialen langsam irreversibel verbraucht.

Vorausgehende kathodische H_2 -Entwicklung hat dagegen keine besondere Größenänderung der Parameter A, R und C der Faraday-Impedanz Z_F zur Folge. Ihr zeitabhängiges Anwachsen bzw. Abklingen wird nur unwesentlich beeinflußt (Tabelle 11). Anders der Verlustwinkel der Doppelschichtimpedanz Z_D . Er wird verschwindend klein, das heißt die Doppelschichtimpedanz verhält sich nach längerer H_2 -Entwicklung wie ein normaler Kondensator. Nach den Vorstellungen von L. Young und A.I. Soznikov sind Doppelschichtimpedanzen vom Typ Z_D auf die Anwesenheit von Oxidschichten zurückzuführen [63, 64]. Es wäre demzufolge nur nach intensiver kathodischer Belastung mit oxidfreien Oberflächen zu rechnen.

Von Interesse ist in diesem Zusammenhang der unterschiedliche Ladungsverbrauch für kurzzeitige anodische Oxydation und für anschließende kathodische Reduktion von Platinoberflächen. Anodisch entspricht die Ladung bei Potentialen bis zu etwa 1,5 V dem Umsatz einer Monoschicht [65], kathodisch ist sie dagegen bis zu 50% kleiner [14, 65, 66]. Man hat daraus geschlossen, das Oxydationsprodukt werde nur teilweise reduziert und gehe durch irreversible Diffusion in die Lösung für die vollständige Reduktion verloren. Die Annahme lag nahe, es könnte sich um Wasserstoffperoxid handeln [14, 65], was aber von

anderen Autoren mit guten Argumenten bezweifelt wurde [67]. In der Tat läßt sich in alkalischer Lösung bis herab zu 10^{-8} Mol/l kein H_2O_2 finden.⁺ Da von Platin katalytisch zersetzt, könnte es auch kaum stundenlang erhalten bleiben. Man kann H_2O_2 aber auch anhand von Impedanzspektren als Verursacher der Warburg-Impedanz ausschließen, da die Reduktion von zugegebenen H_2O_2 sich ähnlich wie bei O_2 nur als neuer Parallelzweig der Faraday-Impedanz bemerkbar macht. Das Produkt " PtO_2 " der anodischen Oxydation selbst kann aber auch nicht mit S identisch sein, wird es doch nach Absenkung des Potentials rasch zumindest bis zu einem Zwischenprodukt reduziert [66]. Wie sollte ein Teil dann mehrere Stunden unreduziert bleiben?

Als Verursacher der Warburg-Impedanz kommt nach all dem nur ein bei der Reduktion des vorher anodisch erzeugten Oberflächenoxids entstandenes Zwischenprodukt in Frage. Da die einzige stabile metallfreie Verbindung H_2O_2 auszuschließen ist, kann es sich nur um eine metallhaltige oxidische Substanz handeln. In ihr ist die Oxydationszahl von Pt niedriger (vermutlich zwei) als im anodisch gebildeten Oxid, wo sie gleich vier ist [68]. Da S diffundiert, muß das Reduktionsprodukt in saurer und alkalischer Lösung merklich löslich sein. Dies steht im Einklang mit der Beobachtung, daß bei anodischer und nachfolgender kathodischer Polarisierung von Pt-Elektroden merklich Platinmengen in Lösung gehen und dort nachgewiesen werden können [11, 69-71].

Mit Atomabsorptionsspektroskopie⁺⁺ wurde die Bestimmung der Platinmenge in einer Lösung (30 ml 0,05 M H_2SO_4 + 0,5 M Na_2SO_4) versucht, in der eine Pt-Elektrode ($1,54 \text{ cm}^2$) mit zehn anodischen Impulsen (je 30s bei 1,76 V), jeweils gefolgt von längerer kathodischer Polarisierung (insgesamt etwa 3 h), belastet worden war. Gefunden wurde eine nahe der Erfassungsgrenze liegende Pt-Konzentration von etwa

⁺ Die polarographischen Analysen wurden von Herrn Dipl.-Chem. P. Pluschke in unserem Institut durchgeführt.

⁺⁺ Die Messungen wurden von Herrn Dr. J. Limmer im Institut für Anorganische Chemie I in Erlangen durchgeführt.

$0,5 \cdot 10^{-5}$ mol/l, was einer abgetragenen Schicht von rund 30 Atomlagen Pt entspricht. Im Anschluß an zyklische Dreieckspannungsmessungen findet man dagegen erheblich weniger Platin in Lösung [71] (ca. 0.01 Atomlage pro Zyklus), offenbar weil das an der Oberfläche adsorbierte Reduktionsprodukt bei steigendem Potential wieder oxydiert wird, ehe es durch Desorption und Diffusion in die Lösung verloren gegangen ist.

Aufgrund der geringen Mengen war es nicht möglich, die unbekannte Substanz genauer zu identifizieren. Ein denkbarer Weg wäre, verschiedene oxidhaltige Pt-Verbindungen im Elektrolyten aufzulösen und die Auswirkung auf Impedanzspektren zu untersuchen. Eigene Versuche in dieser Richtung scheiterten, da in Frage kommende Pt-Salze (Oxy-Anionen oder Oxy-Kationen) nicht bekannt sind [72].

In salzsaurer Lösung unterscheiden sich Impedanzspektren qualitativ nicht von den beschriebenen. Hier ließ sich nach obigem Verfahren zeigen, daß gelöstes PtCl_2 nicht mit S identisch ist. Vielmehr wird aus der Lösung um 0,1 V ein rauher Pt-Niederschlag auf der Elektrode abgeschieden. Gleichzeitig gemessene Spektren sind charakteristisch verschieden von den sonst beobachteten.

Falls die Warburg-Impedanz W unmittelbar herrührt von Diffusion der Spezies S in Lösung, kann man für rotierende und weniger genau auch für ruhende Elektroden aus $A(t)$ die Zeitabhängigkeit der Konzentration $c(t)$ von S an der Elektrodenoberfläche berechnen. Nach Gleichung (14) ist die Konzentration dem Warburgparameter A umgekehrt proportional. Abb. 14 zeigt das Abklingen der Konzentration c vor einer rotierenden Scheibenelektrode anhand des Kehrwertes von A .

Durch Integration der Flußdichte

$$J(t) = D (c(t) - c_{\infty}) / \delta_N \quad (16)$$

der Spezies S in der Lösung unmittelbar vor der Elektrodenoberfläche ($x = 0$) ergibt sich mit $c(t)$, δ_N , $D (\approx 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1})$ und c_{∞} (Konzentration im Lösungsinneren) die Menge der diffundierenden Spezies als flächenbezogene Konzentration

$$\theta \cdot \Gamma = \int_{t_0}^t J \, dt = \frac{D}{\delta} \left(\int_{t_0}^t c(t) dt - c(t-t_0) \right) \quad (17)$$

Für die Platzdichte Γ von S auf der Elektrode wurde der aus kristallographischen Daten für Platin berechnete Wert $\Gamma = 2,1 \cdot 10^{-9} \text{ mol/cm}^2$ bei einer Zuordnung von Oberflächenatomen Pt_δ zu S wie 1:1 (vgl. [14]) eingesetzt.

Bei Gültigkeit von (14) und

$$c_{\infty} \approx c(t \rightarrow \infty)$$

erhält man nach

$$\theta = \frac{\sqrt{2RT\sqrt{D}}}{\Gamma z^2 F^2 a} \left(\int_{t_0}^t \frac{1}{A(t)} dt - \frac{1}{A_{\infty}} (t-t_0) \right) \quad (18)$$

mit

$$|v| - |z| = 1$$

$$\delta_N = 32 \mu\text{m} \text{ nach der Levich-Beziehung} \quad (10)$$

und einer wirksamen Oberfläche a vom 4-fachen des geometrischen Wertes (realistisch für die anodisch stark aufgerauten Elektroden, abgeschätzt aus C_D) durch graphische Integration von zwei Meßreihen an verschiedenen großen Platinoberflächen (Tabelle 12 und Tabelle 13) die gut übereinstimmenden Werte

$$\theta_S = 202 \text{ bzw. } 223 \text{ .}$$

Es ergibt sich also eine überraschend große Menge diffundierender Substanz, die durch anodische Aktivierung regeneriert werden kann. Die rund 200 Monolagen eines Festkörpers könnten jedoch dadurch vertauscht werden, daß ein Mechanismus vorliegt, bei dem das experimentell beobachtete Impedanzelement W als Produkt einer Warburg-Impedanz W_S (Tabelle 15) mit einem reellen Faktor, der wesentlich unter 1 liegt, zu deuten ist

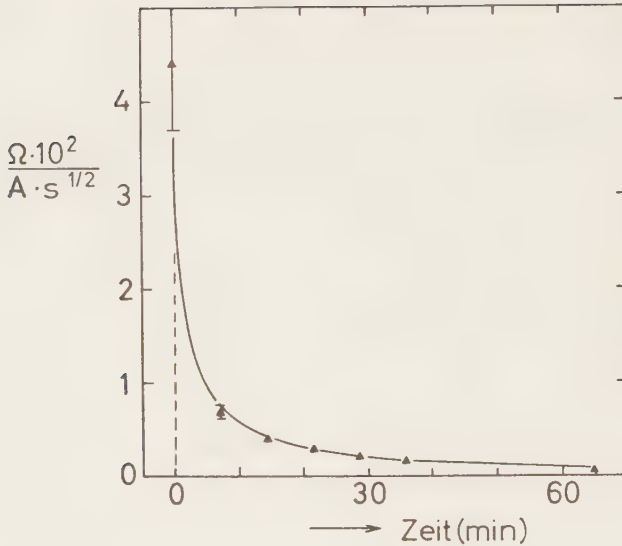


Abb. 14 Abklingen der Konzentration c der löslichen Spezies S vor der Elektrodenoberfläche ($c \sim 1/A$)

10.4. Abhängigkeit der Parameter der Faraday-Impedanz von Potential und Zeit

Gibt man nach anodischer Aktivierung ein Potential im Bereich der H-Elektrosorption vor, so hängen die Parameter A , R und C von diesem Potential ab und ändern sich im Laufe der Zeit t in verwickelter Weise. Mit steigendem Potential nehmen die Anfangswerte von A und R stark zu, die von C dagegen nehmen dem Bedeckungsgrad θ_H entsprechend ab. Auch nach stufenartiger Änderung des Potentials ändern sich A und R zunächst gleichsinnig und C gegensinnig. Auf diese in höchstens einer Minute abgeschlossene Veränderung folgt stets eine sehr viel langsamere Erhöhung von A und R , während C zunächst nahezu konstant bleibt und dann allmählich abfällt. Abb. 15 zeigt eine Meßreihe mit dem Verlauf $A(t)$ bei stufenweise erniedrigtem Potential.

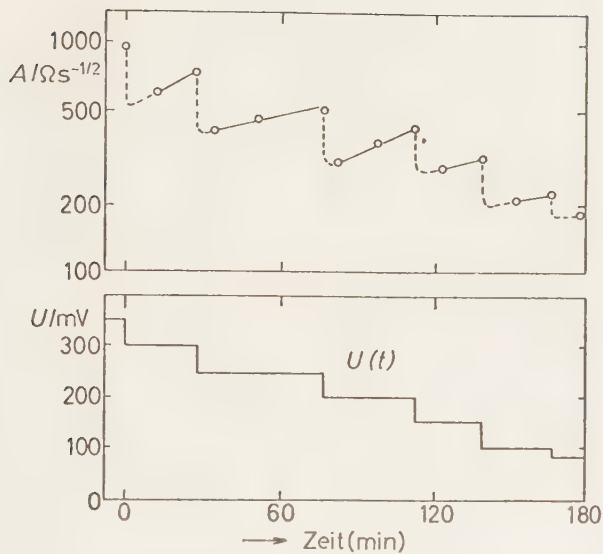


Abb. 15 Veränderung des Warburg-Parameters A bei stufenförmiger Erniedrigung des Potentials U an $Pt/0,05\text{ M H}_2\text{SO}_4$ nach anodischer Oxydation der Elektrodenoberfläche bei ca. 1,1 V.

Abb. 16 gibt die Potentialabhängigkeit von A und R wieder. Die untere Kurve stellt jeweils die tiefsten Werte von A bzw. R dar, die sich nach vorausgehender anodischer Aktivierung an einer Pt -Elektrode einstellen ließen. Von 100 mV bis 350 mV erhöhen sich beide mit zunehmender Steilheit um etwa einen Faktor 30. Der erwähnte langsame zeitliche Anstieg bei konstant gehaltenem Potential erstreckt sich am unteren Ende dieses Potentialbereiches sogar über ein noch größeres Intervall von bis zu zwei Zehnerpotenzen (In Abb. 16 durch senkrechte Pfeile angegeben). Dabei werden Werte erreicht, die größer sein können als die ohne anodische Aktivierung erzielten (obere Kurve). Das Verhältnis A/R bleibt dabei fast konstant.

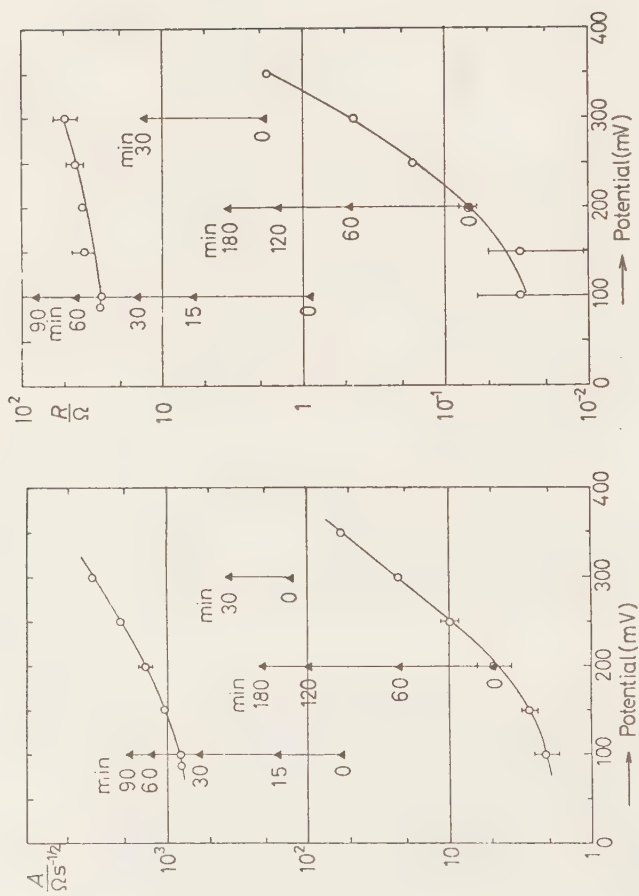


Abb. 16 Potential- und Zeitabhängigkeit von A (links) und R (rechts) an Pt/0,05 M H_2SO_4 + 0,5 M Na_2SO_4 . Untere Kurven: anodische Aktivierung vor jeder Messung - obere Kurven: ohne vorherige Aktivierung.

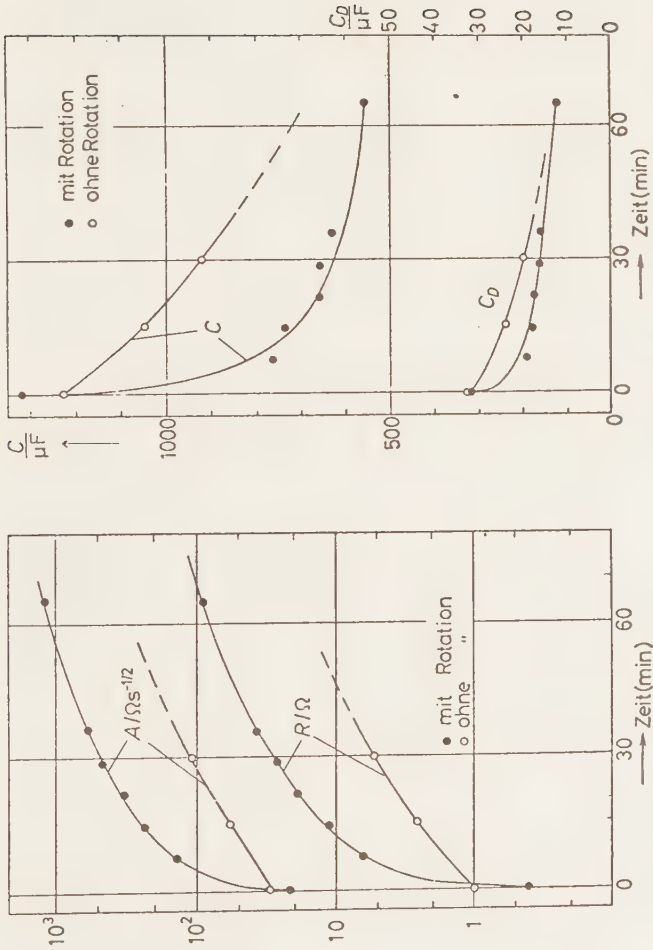


Abb. 17 Zeitabhängigkeit der Parameter A und R (links) sowie C und C_D (rechts) an der ruhenden und an der rotierenden Elektrode von Tabelle 12. Die zugehörigen Impedanzspektren bei Rotation sind in Abb. 11 dargestellt, C und C_D nehmen asymptotisch gegen einen Grenzwert ab, wobei der Quotient C/C_D näherungsweise konstant bleibt. Dies kann durch Einebnung der Elektrodenoberfläche erklärt werden.

In Abb. 17 ist der Zeitverlauf der Parameter A und R sowie von C und C_D bei 100 mV nach vorausgehender anodischer Aktivierung dargestellt, einmal bei Rotation und einmal ohne Rotation derselben Elektrode (Tabelle 12). Bei Rotation ändern sich A und R 5 bis 10 mal schneller als in Ruhe. Die stationäre Dicke δ_N der Nernst-Diffusionsschicht beträgt nach Levich-Gleichung (10) bei Rotation etwa $32 \mu\text{m}$. Bei ruhender Elektrode erhält man, ermittelt aus dem Diffusionsgrenzstrom der Sauerstoffreduktion in Kapitel 14, etwa $\delta_N = 300$ bis $400 \mu\text{m}$. Die Zunahme der Änderungsgeschwindigkeit von A durch Rotation entspricht somit der, die man aufgrund verminderter Diffusionsschichtdicke zu erwarten hat.

10.5. Abhängigkeit der kinetischen Parameter der Faraday-Impedanz vom pH-Wert

Bedingt durch zeitabhängige Veränderung der Impedanzparameter R, A und C bei konstantem Potential ist der Einfluß der H^+ -Ionenkonzentration nur zwischen sauren und alkalischen Lösungen bei identischer Vorgeschichte der Elektrode unmittelbar zu erkennen. Es zeigte sich, daß in alkalischen Lösungen ($\text{pH} = 14$) die kinetischen Parameter A und R höhere Werte annehmen als in sauren Lösungen mit $\text{pH} 0$ bzw. 1. Am besten vergleichbar sind Werte bei $U = 0,1 \text{ V}$ nach gleichartiger anodischer Aktivierung mit kurzen Stromimpulsen, wenn eine Wiederholung derselben keine Veränderung mehr bringt. Solche Werte sind in Tabelle 3 und Tabelle 5 enthalten. Der Vergleich von R und A weist auf größere Durchtrittshemmung und geringere Konzentration der Spezies S in alkalischer Lösung hin, gleichen Mechanismus vorausgesetzt.

Um Unterschiede in verschiedenen sauren Lösungen ermitteln zu können, sind zeitunabhängige kinetische Parameter erforderlich. Im letzten Abschnitt konnten wir feststellen, daß der Quotient A/R bei allen untersuchten Potentialen näherungsweise zeitunabhängig ist (vgl. Abb. 16). In vielen Meßreihen bei konstantem Potential wird A/R konstant im Rahmen der Fehlergrenzen, wenn der Einfluß der in R und A wirksamen Elektrodenoberflächen kompensiert wird. Nach den Gleichungen (12) bzw. (14) wirkt sich in R nämlich die wahre Oberfläche a^+ , in A dagegen ein kleiner Wert a aus.

Das Verhältnis a^+/a wird zu diesem Zweck abgeschätzt aus der ebenfalls zeitabhängig gefundenen Doppelschichtkapazität C_D nach

$$a^+(t)/a \approx C_D(t)/C_{D,\min} \quad , \quad (19)$$

wobei als kleinster Wert $C_{D,\min}$ der Wert nach langer Zeit eingesetzt wird.

In 0,5 M H_2SO_4 erhält man nach Tabelle 6 für verschiedene Zeiten bei $U = 0,1$ V die Werte

Zeit min	0	15	30	45	60	90	120	150	180	240
$\frac{A}{R} \frac{a}{a^+} s^{-1/2}$	≈ 50	54,9 ± 10	48,1 ± 9	62,7 ± 10	56,6 ± 10	55,2 ± 8	61,2 ± 12	64,5 ± 10	65,9 $\pm 8,5$	52,6 ± 7

Das entspricht einem zeitlich konstanten Wert von

$$A \cdot a / R \cdot a^+ = 57 \text{ s}^{-1/2} \pm 10 \text{ s}^{-1/2}$$

In 0,05 M H_2SO_4 + 0,5 M Na_2SO_4 findet man dagegen nach Tabelle 8 bei gleichem Potential

Zeit min	0	15	30	60	105
$\frac{A}{R} \frac{a}{a^+} s^{-1/2}$	15,1 $\pm 3,5$	16,6 ± 5	16,6 $\pm 4,5$	17,0 $\pm 2,5$	17,4 ± 3

und einen Wert von

$$A \cdot a / R \cdot a^+ = 16,5 \text{ s}^{-1/2} \pm 4 \text{ s}^{-1/2}$$

der mit dem Mittelwert $14 \text{ s}^{-1/2} \pm 2 \text{ s}^{-1/2}$ an der rotierenden Elektrode (Tabelle 12) im gleichen Elektrolyten bei gleichem Potential innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmt.

Bezogen auf gleiche Parameterwerte A, also nach (14) auf gleiche Konzentration c der Spezies S, ergeben die vorliegenden Ergebnisse einen ca. 3-4 mal größeren Wert des Widerstandes R bei zehnfach kleinerer Protonenkonzentration.

Die Volmer-Reaktion gilt als "reversibel" [13-22], d.h. im Gleichgewicht für den Ladungsdurchtritt. Wir können daher nach (12) die Austauschstromdichte $j_0 \sim 1/R$ setzen und ihre pH-Abhängigkeit diskutie-

ren. Sicher ist die Reaktionsgeschwindigkeit der H-Elektrosorption bezüglich der Protonen-Konzentration von 1. Ordnung [1] und wir erhalten

$$1/R \sim j_0 \sim c(H^+)^{1-\alpha}, \quad \alpha \text{ Durchtrittsfaktor in anodischer Richtung}$$

Mit einem Wert von $\alpha \approx 0,5$ kann die bei $U = 0,1$ V beobachtete Abhängigkeit des Austauschstroms vom pH erklärt werden.

Eine weitergehende Diskussion der Kinetik setzt genauere Modellvorstellungen voraus, wie sie erst in den folgenden Abschnitten erarbeitet werden. Der Quotient A/R wird daher später in Abschnitt 10.9 noch einmal aufgegriffen.

10.6. Modellvorstellungen für einfache Elektrosorptionsprozesse

Die Gesamtstromdichte j wird, wie an Redox-Elektroden üblich, auch an einer Elektrode mit Elektrosorptionsvorgängen aufgeteilt in

- einen "chemischen Anteil", der Durchtritts- oder Faradaystromdichte

$$j_F = z F \Gamma v, \quad (20)$$

mit der Reaktionsgeschwindigkeit $v = (\partial \theta / \partial t)$, die dem Redoxvorgang einer Spezies bei der Adsorption Rechnung trägt

- und der Ladestromdichte j_L , deren Ursache im Ladungsverbrauch bei Veränderungen der elektrochemischen Doppelschicht liegt.

Beide Ströme sind allerdings nicht unabhängig voneinander. Veränderungen eines Bedeckungsgrades θ bei konstanter Temperatur nach

$$\theta = \theta(U, c), \text{ Adsorptionsisotherme} \quad (21)$$

mit dem Potential U und der Konzentration c des Adsorbats in der Lösung beeinflussen die in die Doppelschicht eingebrachte Ladungsdichte q , ebenso wie U selbst, so daß man ansetzen kann

$$q = q(U, \theta(U)) \quad (22)$$

Die Ladestromdichte ergibt sich durch Differenzieren nach der Zeit:

$$j_L = (\partial q / \partial U)_\theta (dU/dt) + (\partial q / \partial \theta)_U (\partial \theta / \partial U)_C (dU/dt) \quad (23)$$

Der zweite Summand in (23) hängt von der Reaktionsgeschwindigkeit v ab. j_L läßt sich daher aufteilen und mit j_F zu einer zweckmäßigen Formulierung der Gesamtstromdichte j ordnen [73, 74]:

$$j = j_F + j_L = (zF \Gamma + (\partial q / \partial \theta)_U) v + C_D (dU/dt) \quad (24)$$

Die in (24) pro Flächeneinheit definierte differentielle Doppelschichtkapazität

$$C_D = (\partial q / \partial U)_\theta$$

kann bei hinreichend schnellen Potentialänderungen allein gemessen werden, da Veränderungen von θ kinetisch gehemmt sind. In der vorliegenden Arbeit ist sie durch Analyse der Frequenzabhängigkeit der Elektrodenimpedanz zugänglich. Selbst wenn unabhängige Veränderungen der Doppelschicht zu komplizierten Impedanzen Z_D (vgl. Kapitel 13) anstelle einer herkömmlichen Kapazität führen, würden sich diese in einen Parallelstrom zu j_F äußern.

Durchtrittsströme j_F von Oberflächenreaktionen mit $z > 0$ führen, wenn man den Anteil $(\partial q / \partial \theta)_U$ in (24) vernachlässigt, zu Adsorptionskapazitäten

$$C_B = zF \Gamma a^+ (\partial \theta / \partial U)_C \quad (25)$$

Mit Adsorptionsisothermen von Langmuirschen Typ [75]:

$$\theta \cdot c / (1 - \theta) = \exp(-zF(U - U^0)/RT), \quad U^0 = \text{Standardwert} \quad (26)$$

erhält man bei eingestelltem Adsorptionsgleichgewicht Kapazitäten vom Typ (13). Nach ihrer Herkunft von Faraday-Strömen statt wie üblich von Ladeströmen werden sie manchmal auch als "Pseudokapazitäten" bezeichnet.

Aus (23) und (24) ist ersichtlich, daß weitere zusätzliche Kapazitäten

$$C'_B = (\partial q / \partial \theta)_U (\partial \theta / \partial U)_C \quad (27)$$

auch ohne Änderung der Oxydationszahl adsorbierter Spezies ($z = 0$) als Adsorptionskapazitäten auftreten können. Beispiele bietet die Adsorption von Aliphaten an Quecksilber [73].

Wir machen nun folgende Annahmen bezüglich des Reaktionsablaufes:

- die Konzentration c des Adsorbats in der Lösung ist konstant und so groß, daß Diffusionsvorgänge ungehemmt ablaufen
- Adsorption findet an "freien" Metalloberflächenplätzen statt, und die dabei verdrängten Spezies (H_2O , Anionen) haben aufgrund ihrer ebenfalls großen Konzentration keinen Einfluß auf die Impedanz.

Die Herleitung der Impedanz einer Elektrosorption wird dadurch vereinfacht, denn die Geschwindigkeit der Adsorptionsreaktion soll nur noch von θ und U abhängen.:

$$v = v(\theta, U) \quad (28)$$

Überlagerung des vorgegebenen Potentials U mit einer Wechselspannung $\tilde{U} = \hat{U} \cdot \exp(i\omega t)$ der Frequenz $f = \omega/(2\pi)$ führt bei hinreichend kleiner Amplitude $\hat{U}$ zu ebenfalls harmonischen Schwingungen aller von U abhängigen Größen $V(=V + \tilde{V})$, hier j, v, θ , der Form

$$\tilde{V} = \hat{V} \exp(-i\varphi_V) \exp(i\omega t) \quad (29.1)$$

Die Phasenwinkel φ_V und Amplituden $\hat{V}$ sind im allgemeinen frequenzabhängig. Für die Ableitung nach der Zeit t gilt nach (29.1) stets

$$d\tilde{V}/dt = i\omega \tilde{V} \quad (29.2)$$

Die Einschränkung für $\hat{U}$ verschärft sich, weil alle $\hat{V}$ so klein sein müssen, daß die Produkte aus zwei Schwingungen vernachlässigt werden dürfen. Nur dann sind alle Beziehungen bezüglich des Periodizitätsfaktors $\exp(i\omega t)$ in hinreichender Näherung linear.

Für kleine periodische Änderungen $\tilde{V}$ mit abhängigen Variablen V_K kann eine Reihenentwicklung nach den linearen Gliedern $\tilde{V}_K$ abgebrochen werden:

$$\tilde{V} = \sum \left(\frac{\partial V}{\partial V_K} \right) \tilde{V}_K \quad (30)$$

Hier erhält man aus (30)

$$\tilde{V} = \left(\frac{\partial V}{\partial U} \right)_\theta U + \left(\frac{\partial V}{\partial \theta} \right)_U \tilde{\theta} \quad (31)$$

Mit der Bilanzgleichung (20) wird

$$\tilde{\theta} = \tilde{V} / (i\omega) \quad (32)$$

aus (31) eliminiert und aus den periodischen Anteilen $\tilde{U}$ und

$$\tilde{j} = (zF\Gamma + (\partial q / \partial \theta)_U) \tilde{V} \quad (33)$$

ist die komplexe (flächenbezogene) Impedanz Z der Elektrosorption erhältlich

$$Z = \tilde{U} / \tilde{j} = \frac{1}{zF\Gamma + (\partial q / \partial \theta)_U} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_\theta + \frac{1}{i\omega} \frac{1}{zF\Gamma (\partial \theta / \partial U)_C + (\partial q / \partial \theta)_U (\partial \theta / \partial U)_C} \quad (34)$$

Hieraus ergibt sich eine Ersatzschaltung mit einem frequenzunabhängigen Widerstand und einer frequenzunabhängigen Kapazität in Serie, die selbst nach (25) und (27) aus der Parallelschaltung von C_B und C_B^1 besteht. Alle Schaltelemente wären bei eingestelltem Adsorptionsgleichgewicht auch zeitunabhängig.

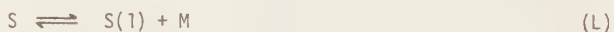
Die Durchtrittsladungszahl z braucht nach den Vorstellungen von W. Lorenz [73] im Mittel nicht ganzzahlig zu sein ("partieller" Ladungsdurchtritt). Im Fall der Wasserstoffelektrosorption ist aus Abschätzungen von Elektrodenoberfläche und Adsorptionskapazität C_B die Durchtrittsladungszahl z so groß zu erwarten, daß Ladungsanteile $(\partial q / \partial \theta)_U$, die hier als Summand von $zF\Gamma$ auftreten, vernachlässigt werden können [73, 74].

Für die weiteren, in der vorliegenden Arbeit diskutierten Adsorptionskapazitäten sind demnach stets die durch Faradayströme j_F verursachten zu verstehen. Auch die Impedanz der H-Elektrosorption wird konsequenz als Faraday-Impedanz behandelt.

Der einfache Mechanismus der H-Elektrosorption erklärt nach Gleichung (34) nur den beobachteten Widerstand R nach (12), die Kapazität C nach (13) sowie die Potentialabhängigkeit von R und C . Bessere Modelle sollten außerdem die experimentell gefundene Warburg-Impedanz W nach (11) sowie die Zeitabhängigkeit von R und W erklären können.

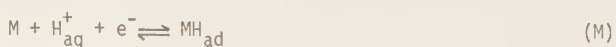
10.7. Modelle für Kopplung von H-Elektrosorption mit Oxidumsatz

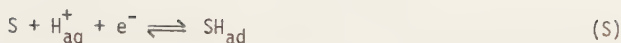
Wir wollen also entsprechend der bisher besprochenen Ergebnissen von folgenden Vorstellungen ausgehen: Die Platin-Grenzschicht - insbesondere nach vorausgehender anodischer Aktivierung - enthält eine gewisse Menge von "dermasorbiertem" Sauerstoff in Form eines im Metall gelösten Platin(IV)-oxids [76]. Dieses wird nach Absenken des Potentials in das H-Elektrosorptionsgebiet nur in der jeweils obersten Lage reduziert, wobei zwei Oberflächenzustände auftreten. Der eine (M) besteht aus Platinatomen wogegen der andere (S) an Platin gebundenen Sauerstoff von der Art eines Platin(II)-oxids S enthält. Dieses belegt einen Anteil θ_S der Oberflächenplätze, der Rest ist $\theta_M = 1 - \theta_S$. Die Verbindung S ist löslich und kann bis zur Erschöpfung des Reservoirs aus tiefer liegenden Metallschichten durch Diffusion nachgeliefert oder durch Abtragung von oberflächlichem S freigelegt werden. Auflösung in bzw. Abscheidung aus der Lösungsschicht (1)



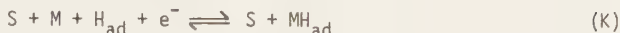
entspricht einer Umwandlung der beiden Oberflächenzustände; sie ist gekoppelt mit Diffusion von S ins Innere der Lösung. Beim Lösen kann S durch Reaktion mit Wasser und dessen Dissoziationsprodukten seine molekulare Zusammensetzung ändern; da aber die Auflösung offenbar nicht mit Ladungsdurchtritt verbunden ist, bleibt die Oxydationszahl erhalten.

Die H-Elektrosorption kann dann im Prinzip an beiden Oberflächenplätzen stattfinden,

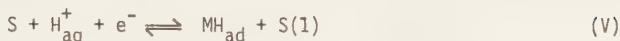




sie kann durch S katalysiert werden,



oder es liegt "Verdrängungsadsorption" vor,



Da die umgesetzten Oberflächenverbindungen MH_{ad} und SH_{ad} ein senkrecht zur Oberfläche orientiertes Dipolmoment aufweisen werden, ist mit partiellem Ladungsdurchtritt [73] zu rechnen ($0 < z = 1$).

Die Durchtrittsreaktion (V) wäre als einzige direkt mit Diffusion von S in der Lösung als Folgeprozeß gekoppelt. Für die anderen wären dagegen Wechselwirkungen mit der Auflösung von S und damit Auswirkungen der Diffusion von S auf die Impedanz nicht ohne weiteres gegeben, wohl aber, wenn im Falle (S) H_{ad} auf S die Auflösung bzw. in den Fällen (M) und (K) H_{ad} auf M die Abscheidung von S zumindest erschweren würde. In diesen Fällen kommt Wechselwirkung nur dann zustande, wenn die Auflösung in Gleichgewichtsnähe stattfindet, die Abscheidung von S als Rückreaktion also nicht zu vernachlässigen ist.

Der Diskussion der Konsequenzen aus den vier Grenzfällen, für die jeweils nur eine der Reaktionen (M), (S), (K) oder (V) als die Impedanz bestimmend angenommen wird, seien möglichst einfache kinetische Ansätze zugrundegelegt. Folgende Bezeichnungen seien hierfür eingeführt. Γ sei die Flächendichte der Oberflächenplätze, θ_{MH} und θ_{SH} seien die Anteile der mit H belegten M- bzw. S-Plätze, $\theta_{ML} = \theta_M - \theta_{MH}$ bzw. $\theta_{SL} = \theta_S - \theta_{SH}$ die der restlichen Plätze und $\theta_H = \theta_{MH} + \theta_{SH}$ der aller mit H belegten Plätze; x sei der Abstand eines Punktes in der Lösung von der Elektrodenoberfläche, c die Konzentration von S für x = 0 und D die Diffusionskonstante von S in der Lösung, U sei das vorgegebene Potential.

Hinsichtlich der Verteilung der S-Plätze seien zwei Grenzfälle betrachtet:

Fall I: S belegt statistisch gleichmäßig verteilte Oberflächen-

plätze, bildet also eine homogene Adsorptionsschicht.

Fall II: S belegt nur alle auf einzelnen Gebieten gelegenen Plätze, bildet also eine zweidimensionale disperse Phase. Auflösung und Abscheidung von S finde nur an den Randplätzen dieser Gebiete statt. Für den Anteil θ_R der Randplätze an allen Oberflächenplätzen ergibt sich, wenn n die Anzahl der quadratisch angenommenen Gebiete pro Fläche a ist,

$$\theta_R = 4 \sqrt{\theta_S \cdot n / \Gamma} \quad (35)$$

Elektrosorbierter Wasserstoff H_{ad} auf einem Randplatz blockiere die Reaktion, und die Besetzungswahrscheinlichkeit von H_{ad} sei an Randplätzen dieselbe wie auf den M- bzw. S-Plätzen im Fall M bzw. S.

Für die Auflösungsgeschwindigkeit kann man dann ansetzen:

$$\text{Fall I:} \quad v = k' \cdot \theta_{SL} - k'' \cdot \theta_{ML} \cdot c \quad (36)$$

$$\text{Fall II:} \quad v = \theta_R \cdot \theta_L \cdot (k' - k'' \cdot c)$$

wobei im Fall M bzw. S für $\theta_L = \theta_{ML}$ bzw. θ_{SL} zu setzen ist.

Für die Durchtrittsströmdichten kann man bei konstantem pH in den Fällen M, S, K und V, kombiniert mit Fall I bzw. II, ansetzen:

$$\text{Fall M:} \quad j/(zF) = k_+ \cdot \theta_{MH} - k_- \cdot \theta_{ML}$$

$$\text{Fall S:} \quad j/(zF) = k_+ \cdot \theta_{SH} - k_- \cdot \theta_{SL}$$

$$\text{Fall K:} \quad j/(zF) = \theta_S \cdot (k_+ \cdot \theta_{MH} - k_- \cdot \theta_{ML}) \quad (37)$$

$$\text{Fall V, I:} \quad j/(zF) = k_+ \cdot \theta_H \cdot c - k_- \cdot \theta_S$$

$$\text{Fall V, II:} \quad j/(zF) = \theta_S^{1/2} (k_+ \cdot \theta_H \cdot c - k_- \cdot \theta_M)$$

Für die anodische bzw. kathodische Geschwindigkeitskonstante als Funktion des Potentials U gilt nach der Butler-Volmer-Beziehung mit $u = zFU/(RT)$ als dimensionsloses Potentialmaß

$$k_+ = k_+^0 \exp(\alpha u) \quad k_- = k_-^0 \exp((\alpha-1)u) \quad (38)$$

Überlagerung des vorgegebenen Potentials U mit einer Wechselspannung $\tilde{U} = \hat{U} \exp(i\omega t)$ der Frequenz $f = \omega/(2\pi)$ führt, wie behandelt, bei hinreichend kleiner Amplitude U zu ebenfalls harmonischen Schwingungen (29) aller von U abhängigen Größen, nämlich von u , j , v , c und der Bedeckungsgrade θ_B . (B steht für MH, SH, ML, SL, H, M, L). Die Schwingung der Konzentration S in der Lösung hat die Form einer gedämpften Welle

$$\tilde{c}(x,t) = \hat{c} \exp(-x/\varrho) \exp(i\varphi_c(1-x/\varrho)) \exp(i\omega t) \quad (39.1)$$

deren Amplitude in $x = 0$ den Wert $\hat{c}$ hat und im Abstand $x = \varrho$ auf den e -ten Teil abgeklungen ist. Aufgrund des 2. Fickschen Gesetzes ergibt sich

$$\varrho = \sqrt{2D/\omega} \quad (39.2)$$

Die Geschwindigkeit v der Auflösung ist mit der Diffusion von S gekoppelt. Daher gilt für

$$\tilde{v} = -\Gamma d\theta_S/dt = -i\omega \Gamma(\theta_{SH} + \theta_{SL}) \quad (40)$$

nach dem 1. Fickschen Gesetz $v = -D \cdot (dc/dx)_{x=0}$

$$\tilde{v} = \sqrt{i\omega D} \tilde{c} \quad (41)$$

Mit den (nicht-periodischen) Komponenten v' und v'' der Geschwindigkeit $\tilde{v} = v' - v''$ ergibt sich ferner nach (36) im

$$\text{Fall I:} \quad \tilde{v} = v' \cdot \tilde{\theta}_{SL} / \theta_{SL} - v'' \cdot \tilde{\theta}_{ML} / \theta_{ML} - v'' \cdot \tilde{c} / \bar{c} \quad (42)$$

$$\text{Fall II:} \quad \tilde{v} = \bar{v} \cdot (\tilde{\theta}_S / 2\theta_S + \tilde{\theta}_{ML} / \theta_{ML}) - v'' \cdot \tilde{c} / \bar{c}$$

Aufgrund der Gleichungen (36) bis (42) und $\theta_{ML} + \theta_{MH} + \theta_{SL} + \theta_{SH} = 0$ - was per definitionem gilt - kann man alle Schwingungen $\tilde{v}$ bis auf $\tilde{j}$ und $\tilde{u}$ eliminieren und aus $\tilde{j} = f(\tilde{u})$ die flächenbezogene Faraday-Imp-

danz $Z_F = \tilde{U}/\tilde{j} = RT/(zF) \tilde{u}/\tilde{j}$ berechnen. Hierbei treten folgende Impedanzelemente auf:

Warburg-Impedanz der Diffusion von S

$$W_S = (1 - i) RT/(z^2 F^2 \cdot \sqrt{2D\omega} \bar{c}) = W^0/\bar{c} \quad (43)$$

Auflösungswiderstand entsprechend der Hemmung von (L)

$$R_S = RT/(z^2 F^2 \cdot v^*) \quad (44)$$

wobei

$$v^* = (v' + v'')/2 \quad (45)$$

Adsorptionskapazitäten

$$Z_B = -i RT/(z^2 F^2 \Gamma_{\theta_B} \omega) = -i/(C_B \omega) = Z^0/\theta_B \quad (46)$$

Durchtrittswiderstand der H-Elektrosorption

$$R_D = RT/(zFj^*) \quad (47)$$

formuliert mit dem mit α bzw. $(1-\alpha)$ gewogenen Mittelwert

$$j^* = \alpha j_+ + (1-\alpha) |j_-| \quad (48)$$

der nicht-periodischen Beträge der anodischen und kathodischen Teilstromdichten; j^* nimmt bei Gleichgewicht den Wert der Austauschstromdichte j_0 an und strebt bei hohen anodischen oder kathodischen Überspannungen asymptotisch gegen $\alpha \bar{j}$ bzw. $(1-\alpha) |\bar{j}|$.

Wir führen noch dimensionslose Quotienten q^+ und q^- sowie q' und q'' ein

$$0 < q^+ = j_+/j^* < 1/\alpha, \quad 0 < q^- = |j_-|/j^* < 1/(1-\alpha) \quad (49)$$

$$0 < q' = v'/\bar{v} < 2, \quad 0 < q'' = v''/\bar{v} < 2$$

Bei Gleichgewicht, d.h. bei $\bar{j} = 0$ bzw. $\bar{v} = 0$, wird

$$q^+ = q^- = 1 \quad \text{bzw.} \quad q' = q'' = 1 \quad (50)$$

In der folgenden Tabelle 15 sind für die Durchtrittsreaktion (M), (S) und (V) resultierenden Ausdrücke der Faraday-Impedanz für jeweils den Fall I einer gleichmäßigen S-Bedeckung und den Fall II einer zweidimensionalen dispersen S-Phase zusammengestellt. Hierbei gilt

$$\text{in den Fällen (M) und (K): } j = -i\omega zF\Gamma \theta_{MH} \quad \text{und} \quad \theta_{SH} = 0$$

$$\text{im Fall (S): } j = -i\omega zF\Gamma \theta_{SH} \quad \text{und} \quad \theta_{MH} = 0,$$

$$\text{im Fall (V): } j = -i\omega zF\Gamma \theta_H, \quad \theta_S = -\theta_H \quad \text{und} \quad \theta_{ML} = \theta_{SH} = 0$$

Tabelle 15: Ausdrücke der Faraday-Impedanz Z_F für die in Abschnitt behandelten Modelle als Funktion der Impedanzelemente R_D , R_S , W_S und Z_B nach (43) bis (47)

Fall	Faraday-Impedanz Z_F
M I	$R_D + Z_{MH} \cdot q^+ + \frac{q^-}{1/Z_{ML} + q''/(R_S + W_S \cdot q'' + Z_{SL} \cdot q')}$
S I	$R_D + Z_{SH} \cdot q^+ + \frac{q^-}{1/Z_{SL} + q''/(R_S + W_S \cdot q'' + Z_{ML} \cdot q')}$
K I	$R_D + Z_{MH} \cdot q^+ + \frac{q^-}{1/Z_{ML} + q''/(R_S + W_S \cdot q'' + Z_S \cdot (q' - q'') \cdot (q_+ - q_-)/q_-)}$
M II	$R_D + Z_{MH} \cdot q^+ + \frac{q^-}{1/Z_{ML} + (q' - q'')/(R_S + W_S \cdot q'' + Z_S \cdot (q' - q'')/2)}$
S II	$R_D + Z_{SH} \cdot q^+ + \frac{q^-}{1/Z_{SL} + (q' - q'')/(R_S + W_S \cdot q'' + Z_S \cdot (q' - q'')/2)}$
V I	$R_D + Z_H \cdot q^+ + Z_S \cdot q^- + W_S \cdot q^+$
V II	$R_D + Z_H \cdot q^+ + W_S \cdot q^+$

10.8. Vergleich der theoretischen mit den gemessenen Impedanzspektren

Von den Frequenzgängen der Faraday-Impedanz Z_F , die sich für die einzelnen Modelle ableiten lassen, entsprechen nur die zur "Verdrängungsadsorption" Fälle V I und V II gehörenden dem einfachen Typus der Serienschaltung aus Widerstand R , Warburg-Impedanz W und Kapazität Z_C

$$Z_F = R + W + Z_C = R + A/\sqrt{i\omega} + 1/(i\omega C) \quad (51)$$

wie er sich aus den gemessenen Impedanzspektren ergibt (Abb. 7b). In allen anderen Fällen resultiert ein Ausdruck

$$Z_F = R_1 + Z_1 + \frac{1}{1/Z_3 + 1/(R_2 + W_2 + Z_2)} \quad (52)$$

der einer komplizierten Ersatzschaltung (Abb. 18) entspricht.

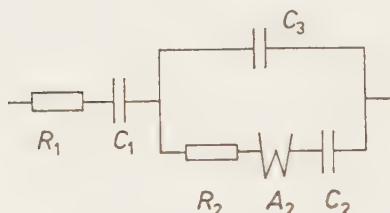


Abb. 18: Faraday-Impedanz für die Modelle M, S, K der Kopplung von H-Elektrosorption mit Oxidumsatz

Die Impedanzelemente, die jeweils für die Widerstände R_1 und R_2 , die Warburg-Impedanz W_2 und die Kapazitäten Z_k ($k = 1, 2, 3$) einzusetzen sind, ergeben sich durch Vergleich mit den entsprechenden Ausdrücken in Tabelle 15. Wenn die kathodische Teilreaktion vernachlässigt werden kann ($q^- = 0$), vereinfacht sich Z_F stets zu einer Serienschaltung aus Widerstand R_1 und Kapazität Z_1 . Ein gleichartiger Ausdruck mit der Kapazität $Z_1 + Z_2$ ergibt sich in den Fällen MII und SII, falls die Auflösung von S an der Phasengrenze reversibel erfolgt und daher nach

(50) $q'' = q' (=1)$ gilt.

Eine notwendige Voraussetzung dafür, daß in den Fällen des komplizierten Z_F -Typs (52) Z_F durch die Warburg-Impedanz W_2 beeinflusst wird, besteht darin, daß weder die kathodische Teilreaktion noch die Abscheidung von S aus der Lösung zu vernachlässigen sind. Es muß also $q'' > 0$ und $q' > 0$ gelten. Unter diesen Umständen nimmt der komplizierte Ausdruck (52) von Z_F in zwei Grenzfällen approximativ die einfache Form (51) an. Der eine Grenzfall ergibt sich, wenn die Parallelkapazität C_3 nahezu verschwindet:

$$\text{Fall A:} \quad Z_3 \gg R_2 + W_2 + Z_2 \quad (53)$$

Dies setzt $C_3 \ll C_2$ und nicht zu hohe Frequenzen voraus. Man erhält dann den Näherungsausdruck

$$\text{Fall A:} \quad Z_F = R_1 + R_2 + W_2 + Z_1 + Z_2 \quad (54)$$

Der Vergleich mit (51) zeigt, daß die experimentell bestimmten Impedanz-elemente durch

$$R = R_1 + R_2, \quad W = W_2 \quad \text{und} \quad Z = Z_1 + Z_2$$

zu ersetzen sind.

Der andere Grenzfall ergibt sich, wenn die zur Warburg-Impedanz W_2 in Serie geschaltete Kapazität C_2 nahezu verschwindet,

$$\text{Fall B:} \quad Z_2 \gg R_2 + W_2 \quad (55)$$

Auch dies kann nur bei hinreichend kleinen Frequenzen zutreffen. Man erhält den Näherungsausdruck

$$\text{Fall B:} \quad Z_F = R_1 + \beta R_2 + \beta W_2 + Z_1 + 1/(1/Z_2 + 1/Z_3) \quad (56)$$

wobei der Faktor

$$\beta = (Z_3/(Z_3 + Z_2))^2 = 1/(1 + C_3/C_2)^2 = \text{const} < 1 \quad (57)$$

frequenzunabhängig ist. In diesem Fall ist in (51) für

$$R = R_1 + \beta R_2, W = \beta W_2 \text{ und } Z = Z_1 + 1/(1/Z_2 + Z_3)$$

einzusetzen, wobei der Ausdruck $1/(1/Z_2 + 1/Z_3) = 1/(i\omega(C_2 + C_3))$ der Serienschaltung von C_1 und C_2 entspricht.

Um festzustellen, unter welchen Bedingungen für die einzelnen Modelle nach Tabelle 15 zumindest näherungsweise die einfache Form (51) der Faraday-Impedanz resultieren kann, brauchen nur wenige Aussagen zur Zeit- und Potentialabhängigkeit der Konzentration c von S in der Lösung unmittelbar vor der Elektrode ($x = 0$) und der Bedeckungsgrade θ_B herangezogen werden:

1. Der H-Bedeckungsgrad θ_H (also θ_{MH} bzw. θ_{SH}) nimmt mit fallendem Potential zu.
2. Sobald Gleichgewicht eingestellt ist, sollte er bei konstantem Potential näherungsweise zeitunabhängig bleiben.
3. Die Konzentration c von S in $x = 0$ und der S-Bedeckungsgrad θ_S dagegen sollten bei konstantem Potential im Laufe der Zeit abnehmen.

Fall B läßt sich ausschließen bei allen Impedanzspektren, die einen Frequenzbereich aufweisen, in dem die experimentell gefundene Warburg-Impedanz W gegenüber $R + Z$ überwiegt. Dies trifft besonders bei höheren Potentialen und längere Zeit nach Aktivierung oder nach Einstellung eines neuen Potentialwertes stets zu. Für die Verwirklichung bliebe also nur der Bereich niedriger Potentiale und kurzer Zeiten. Die Bedingung (55) kann dabei nur im Fall SI erfüllt sein. Unter allen Umständen müßte also für Faraday-Impedanzen der komplizierteren Form (52) Näherungsfall A verwirklicht sein. Dieser kann aber nur bei nahezu verschwindender Parallelkapazität C_3 auftreten. Bei den Modellen mit $Z_3 = Z_{ML} \cdot q^-$ (Tabelle 15) ist nach (46) hierfür verschwindend kleine Bedeckung θ_{ML} erforderlich. Dies ist aber nur kurze Zeit nach Aktivierung oder Potentialeinstellung zu erwarten. Bei den Modellen SI und SII dagegen wäre verschwindend kleine Bedeckung θ_{SL} Voraussetzung, was nur nach sehr langer Zeit zutreffen kann. Diese Ergebnisse zeigen, daß Modelle mit Faraday-Impedanzen vom komplizierteren Typ (52) für mittlere Zeiten kaum einen mit den experimentellen Ergebnissen konformen Frequenzgang zu liefern vermögen und

daher wohl auszuschließen sind.

10.9. Interpretation der experimentellen Ergebnisse mit dem Modell der Verdrängungsadsorption

Wir wollen nun untersuchen, inwieweit die für das Modell der Verdrängungsadsorption VI abgeleitete Faraday-Impedanz (51) die experimentellen Ergebnisse zutreffend wiederzugeben vermag. Die Reaktion (VI) kann allerdings nicht der einzige der H-Bedeckung beeinflussende Prozeß sein, ergäbe sich doch sonst nach (37) und (38) eine potentialabhängige Adsorptionsisotherme von näherungsweise der Form

$$\theta_H \cdot c / \theta_S = K \exp(-zF \cdot (U - U^0) / RT) \quad (58)$$

An der Gleichgewichtseinstellungen, die für $c = 0$ so gar nicht möglich wäre, dürfte jedenfalls auch direkte H-Chemisorption (M) beteiligt sein. Der Durchtrittswiderstand R_V der Verdrängungsadsorption (VI) scheint allerdings bis herab zu niedrigen Werten von c und θ_S wesentlich kleiner zu sein, als R_M von (M), wobei ja ebenfalls adsorbierte Stoffe (z.B. H_2O) durch H verdrängt werden müssen.

Teilreduzierte Platinoxide S beschleunigen offensichtlich die Volmer-Reaktion. Dies dürfte keine ungewöhnliche Beobachtung sein, da teilreduzierte Platinoberflächen nachweislich [66,77,78] auch als Katalysator für andere Redoxreaktionen wirken.

Im Falle eines parallelen Ablaufs von (VI und MI) resultiert eine Faraday-Impedanz mit zwei parallel geschalteten Zweigen [104]

$$Z(V) = R_V + w_S \cdot q_V^+ + Z_S \cdot q_V^- \quad \text{und} \quad Z(M) = R_M + Z_M \cdot q_M^- \quad (59)$$

die in Serie zu einer Impedanz liegen, die in Gleichgewichtnähe den Wert Z_H annimmt:

$$Z_F = \frac{1}{1/Z(V) + 1/Z(M)} + Z_H \cdot q \quad (60.1)$$

Der Faktor

$$q = \frac{Z(V) \cdot q_M^+ + Z(M) \cdot q_V^+}{Z(V) + Z(M)} \quad (60.2)$$

nimmt für $q_M^+ = q_V^+$, z.B. bei Gleichgewicht, den Wert 1 an und dürfte auch sonst keine erhebliche Frequenzabhängigkeit aufweisen. Z_F hängt hier von sechs Impedanzelementen ab, zu deren sicherer Bestimmung die Genauigkeit der Messung der komplexen Impedanzen nicht ausreicht, zumal der Parallelzweig sich nur am unteren Ende des Frequenzbandes auswirken kann. Legt man der Auswertung von Impedanzspektren trotzdem eine dem Ausdruck (60) entsprechende Ersatzschaltung (Abb. 19) zugrunde, so ergibt sich keine bessere Kongruenz von theoretischen und experimentellen Kurven als bei Faraday-Impedanzen vom einfachen Typ (51) (Abb. 7b).

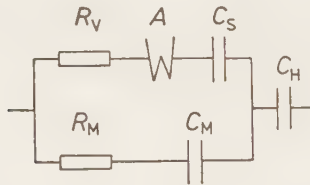


Abb. 19: Faraday-Impedanz nach dem Modell für gleichzeitigen Ablauf von Verdrängungsadsorption (V) und "direkter" H-Elektro-sorption (M) bei Gleichgewicht.

Dies kann nicht überraschen, da die Abweichungen ohnehin im Rahmen der Meßgenauigkeit liegen. Die erhaltenen optimierten Werte der Impedanzelemente von Z_F nach (60) liegen aber alle in dem aufgrund der Modellvorstellung erwarteten Wertebereichen. Z_H , Z_S und Z_M werden zwar zum Teil nur größenordnungsmäßig ermittelt, ihre Abstufung ist aber mit der für θ_H , θ_S und $1 - \theta_H - \theta_S$ (vgl. (11) und (13)) erwarteten verträglich. Für R_M ergibt sich ein 5 bis 10 mal größerer Wert als für R_V , und die Warburg-Impedanz $W_S \cdot q_V^+$ erhält

meist nur 10 bis 50% höhere Werte als wenn man den einfachen Ausdruck (51) zugrunde legt.

Verdrängungsadsorption als Prozeß, der die Faraday-Impedanz im überstrichenen Frequenzband (10 Hz bis 100 kHz) überwiegend bestimmt, liefert überdies Potential- und Zeitabhängigkeiten der Impedanzelemente - vor allem von R und W -, die den experimentellen Ergebnissen im wesentlichen entsprechen. Um dies zu zeigen, sei untersucht, in welcher Weise Konzentration c und Bedeckungsgrad θ_H von Potential U und Bedeckungsgrad θ_S beeinflußt werden, da hiervon die Austauschstromdichte j_0 von (VI) und damit Durchtrittswiderstand, Warburg-Impedanz und Kapazität abhängen. Aufgrund des kinetischen Ansatzes (37, V I) kann näherungsweise (mit c_g als Gleichgewichtswert von c)

$$j_0 = j_0^0 \cdot c_g^\alpha \cdot \theta_H^\alpha \cdot \theta_S^{1-\alpha} c(H^+)^{1-\alpha} \quad (61)$$

angesetzt und der "Standardwert" j_0^0 als konstant angesehen werden. Für Gleichgewicht der Durchtrittsreaktionen erhält man zwei potentialabhängige Langmuir-Isothermen, und zwar für (VI) die Beziehung (58) und für (M)

$$\theta_H / (1 - \theta_H - \theta_S) = \exp(-zF(U - U^0) / RT) \quad (62)$$

Das auf halbmaximale Bedeckung $\theta_H = (1 - \theta_S)/2$ bezogene (gegen eine Wasserstoff-Elektrode in der gleichen Lösung gemessene) Standardpotential U^0 liegt in der Nähe von 100 mV [6, 9 14]. Aus beiden Isothermen ergibt sich eine von U unabhängige Beziehung zwischen den Gleichgewichtswerten

$$c_g = K \theta_S / (1 - \theta_S - \theta_H) \quad (63)$$

Anstelle des der "Langmuir-Näherung" entsprechenden Exponentialausdrucks in (62) kann man eine empirisch bestimmbare Funktion

$$f = f(U - U^0)$$

verwenden [75], die gleichfalls mit steigendem U monoton zwischen den Grenzwerten ∞ und 0 abfällt. Außer der Durchtrittsladungszahl ($z \leq 1$) wirken sich in ihr vor allem Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Spezies aus. Als Abhängigkeiten von U und θ_S erhält man dann

$$\theta_H = (1 - \theta_S) \cdot f / (1 + f) \quad (64)$$

$$\theta_g = [K \cdot \theta_S / (1 - \theta_S)] \cdot (1 + f) \quad (65)$$

Für die Diskussion der Konsistenz mit den Meßergebnissen sind drei Eigenschaften dieser Beziehungen besonders wichtig:

1. Die Gleichgewichtskonzentration c_g nimmt bei gegebenem θ_S mit steigendem Potential bis zum Grenzwert $K \cdot \theta_S / (1 - \theta_S)$ ab. K ist somit der Gleichgewichtswert von c bei $\theta_H = 0$ und $\theta_S = 1/2$. Wird also das Potential plötzlich von U_1 auf $U_2 = U_1 - \Delta U$ erniedrigt, so nimmt c_g zu, was qualitativ mit der Beobachtung übereinstimmt (Abb. 15). Bliebe dabei θ_S konstant, so würde c_g um einen Faktor $(1 + f_2) / (1 + f_1)$ erhöht. Da aber bei Potentialen $U > U^0$ stets $f < 1$ gilt, wäre dieser Faktor nur wenig größer als 1. Es ist aber zu erwarten, daß die Konzentration c kleiner ist als der Gleichgewichtswert c_g , und zwar um so mehr, je stärker gehemmt die Nachlieferung durch Verdrängung (VI) im Vergleich zum Verbrauch durch Diffusion ist. Bei hohen Potentialen ist θ_H nach (64) besonders bei relativ hohem Bedeckungsgrad θ_S sehr klein, wodurch j_0 nach (61) ebenfalls klein, R_V also groß wird. θ_H wird dann aber nach (64) und (65) mit fallendem Potential wesentlich stärker erhöht als c_g . Nach (61) wird dann j_0 stärker als c vergrößert und die Hemmung der Nachlieferung von S in der Lösung durch (VI) nimmt mit fallendem Potential stärker ab als die des Verbrauchs durch Diffusion. Diese Effekte können die bei stufenartigen Änderungen des Potentials anfangs beobachtete gleichsinnige Änderung der Warburg-Impedanz auch größenordnungsmäßig richtig erklären (vgl. Abb. 15).

2. Für ein gegebenes Potential ist c_g bei geringer S-Bedeckung zu θ_S proportional, steigt jedoch mit wachsendem θ_S immer steiler an, so daß hohe Werte von c_g erreicht werden können. So erklären sich die niedrigen Werte der Warburg-Impedanz (Abb. 16) nach voraus-

gehender anodischer "Aktivierung" [6, 11], insbesondere bei niedrigen Potentialen, wo $f \approx 1$ ist und c , wie oben gezeigt, wenig von c_g abweicht.

3. Die potentialabhängigen Werte $\theta_H(U)$ sind für teilweise mit S bedeckten im Vergleich zu S-freien Oberflächen alle um denselben Faktor $1 - \theta_S$ erniedrigt. Bei konstantem Potential nimmt also θ_H zu, wenn sich θ_S vermindert.

Als Verhältnis von Warburg-Parameter A nach (14) zu Durchtrittswiderstand R nach (12) ergibt sich mit j_0 nach (61) bei konstantem Potential und Gleichgewicht ($j^* = j_0$ und $c = c_g$)

$$A/R \sim \theta_H^\alpha \cdot \theta_S^{1-\alpha} c(H^+)^{1-\alpha} c_g^{\alpha-1} \cdot a^+/a \quad (66.1)$$

a^+ ist die nach (12) für R maßgebende wahre Oberfläche, a die nach (14) für A maßgebende kleinere Oberfläche. Die zeitliche Änderung von a^+/a bei konstantem Potential ergibt sich experimentell näherungsweise aus den Änderung der Doppelschichtkapazität C_D . Eliminiert man θ_H nach (64) und c_g nach (65) so erhält man für $U = \text{const}$

$$\frac{A(t)}{R(t)} = \frac{A(0)}{R(0)} \cdot \frac{C_D(t)}{C_D(0)} \cdot (1 - \theta_S) \quad (66.2)$$

Diese Beziehung wird durch die Experimente zumindest für nicht zu große θ_S und A zwischen 5 und $500 \Omega s^{-1/2}$ bestätigt; jenseits dieser Grenzen sind die aus den Impedanzspektren erhaltenen Werte für eine Prüfung zu unsicher.

Das Modell der Verdrängungsadsorption vermag also nicht nur die Frequenzabhängigkeit der Faraday-Impedanz, sondern auch die Potential- und Zeitabhängigkeit von Widerstand R und Warburg-Impedanz W richtig zu beschreiben. Die im Laufe der Zeit umgesetzten Mengen der oxidischen Substanz S erscheinen mit einigen hundert Atomlagen sehr hoch. Man muß dabei aber beachten, daß diese Werte für Gleichgewicht abgeschätzt sind. Da S irreversibel verbraucht wird, besteht aber für die Verdrängungsadsorption eine kathodische Überspannung. Somit ist nach (49) $q^+ < 1$ und nach (43) $W_S > W$. Konzentration c und Menge von S werden also zu groß vorgetäuscht.

10.10. Vergleich mit bisherigen Ergebnissen an Platinelektroden

An der Potentialabhängigkeit der Parallelkapazität C_p oder der Serienkapazität C_s aus Impedanzmessungen beobachtet man bei Platin-Elektroden im Potentialbereich der H-Chemisorption meist mehrere Maxima [4, 5, 6, 8, 10]. Man schließt daraus auf eine Überlagerung mehrerer diskreter Adsorptionsisothermen, die verschiedenen Arten von Adsorptionsplätzen zugeordnet sind. Dem widersprechen jedoch direkte Messungen der Potentialabhängigkeit der Bedeckung [14] und eigene impedanzspektroskopische Untersuchungen [9]. So zeigt sich einerseits, daß die Faraday-Impedanz komplizierter zusammengesetzt ist, als man bisher angenommen hat, andererseits enthält sie einen der H-Chemisorption zugeordneten kapazitiven Anteil C in Serie, der zwischen 0,1 V und 0,4 V monoton abfällt. Aus dessen Abhängigkeit vom Potential U ließ sich eine einheitliche, dem Langmuir-Typ ähnliche Adsorptionsisotherme ermitteln [9].

Dieser Widerspruch löst sich auf, wenn man auch der Auswertung der C_p -Messungen das kompliziertere Modell der Faraday-Impedanz der vorliegenden Arbeit zugrundelegt.

Mit Hilfe von Rechenprogrammen [31, 32] ist es möglich, bei diskreten Frequenzen $f = \omega/2\pi$ ermittelte Meßwerte $\lg|Z|$ und $|\varphi|$ oder die Impedanz Z einer äquivalenten Ersatzschaltung in Werte einer Polarisationskapazität ("Parallelkapazität")

$$C_p = -X/(\omega Z^2), \quad X \text{ ist Imaginärteil von } Z \quad (67.1)$$

und eines parallelgeschalteten Polarisations-Widerstandes

$$R_p = Z^2/R, \quad R \text{ ist Realteil von } Z \quad (67.2)$$

umzurechnen.

Die Wertepaare C_p und R_p entsprechen aber, wie bereits in Kapitel 3 erwähnt, nur der stets möglichen Aufteilung der komplexen Admittanz $1/Z$ in einen frequenzabhängigen Realteil und einen frequenzabhängigen Imaginärteil:

$$1/Z(\omega) = 1/R_p(\omega) + i\omega C_p(\omega) \quad (68)$$

C_p und R_p werden daher von allen Impedanzelementen einer Ersatzschaltung bestimmt und die Potentialabhängigkeit von C_p und R_p kann durchaus anders sein als die Potentialabhängigkeit eines kapazitiven Schaltelementes C bzw. eines Widerstandes R in einer hinreichend komplizierten Ersatzschaltung.

Aus diesem Grund sind Schlußfolgerungen auf den H-Bedeckungsgrad (und diskrete Adsorptionszustände) allein aus $C_p(U)$ auch nicht zwingend.

Analoge Überlegungen gelten für die Potentialabhängigkeit von Wertepaaren C_s und R_s .

In Tabelle 16 und Abbildung 20 wird am Beispiel⁺ einer wenig "aktiven" Elektrode mit vergleichsweise hoher Impedanz gezeigt, daß eine Warburg-Impedanz in Serie zu einer Adsorptionskapazität C ein Minimum in C_p zwischen 0,1 und 0,2 V erzeugt, das in der Potentialabhängigkeit von C nicht auftritt.

Das Minimum in $C_p(U)$ kann nach intensiver anodischer Aktivierung sogar noch deutlicher ausfallen, insbesondere wenn mit schnellem zeitlichen Anwachsen von Reaktionshemmungen bei festgehaltenem Potential auch ein Abnehmen der Adsorptionskapazität C einhergeht. Aus Tabelle 3 und Tabelle 9 wurden Meßwerte einer intensiv aktivierten Platinelektrode entnommen und in R_p und C_p umgerechnet. Der Kurvenverlauf von C_p (Abb. 21) zeigt zwei deutlich ausgeprägte Maximalwerte bei etwa 0,1 und 0,25 V.

Zum Vergleich Ergebnisse für $C_p(U)$ und $C_s(U)$ aus früheren Untersuchungen an aktivierten Elektroden:

C_p an Pt/1 M HCl	: nur ein Maximum bei 0,1 V	[3]
C_s an Pt/0,05 M H_2SO_4	: Maxima bei 0,15 V und 0,25 V	[4]
C_s an Pt/0,5 M H_2SO_4	: "	[5]
C_p an Pt/4 M H_2SO_4	: "	[6]
C_p an Pt/0,5 M H_2SO_4	: "	[8]
C_p an Pt/0,5 M H_2SO_4	: "	[10]

⁺ Zur Demonstration des Kurvenverlaufes $C_p(U)$ wurden Ergebnisse einer eigenen, früheren Arbeit [9] zugrundegelegt, in der auch bei Potentialen $U < 0,1$ V gemessen wurde.

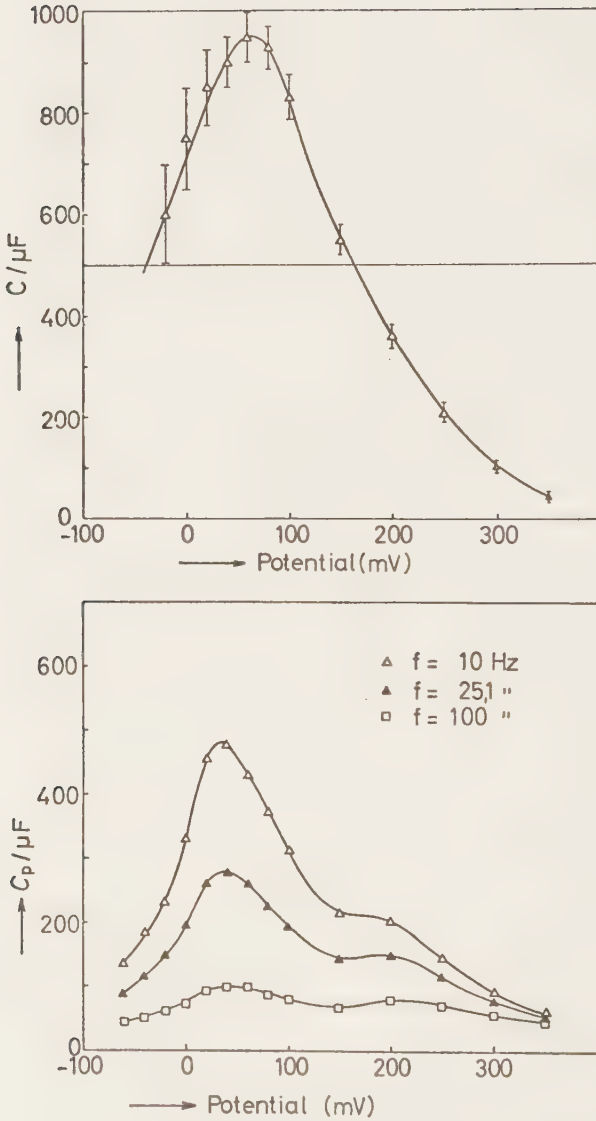


Abb. 20 Potentialabhängigkeit der Adsorptionskapazität sowie der Polarisationskapazität an Pt/0,05 M H_2SO_4

oben: Adsorptionskapazität C

unten: frequenzabhängige Polarisationskapazität C_p

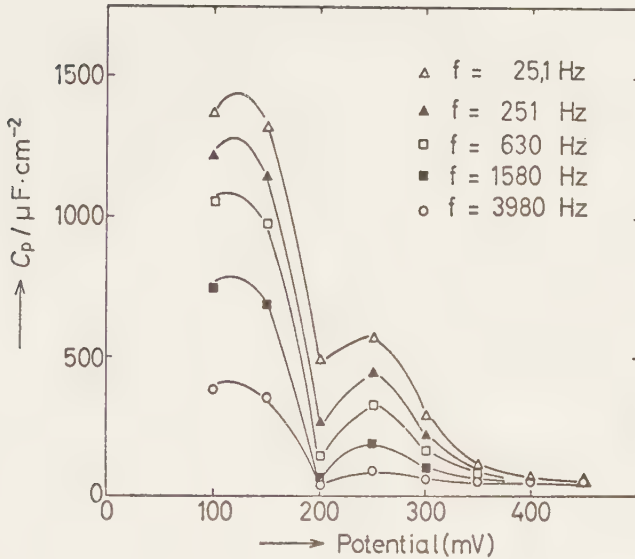


Abb. 21: Potentialabhängigkeit der Polarisationskapazität C_p an Pt/0,05 M H_2SO_4 + 0,5 M NaSO_4 nach intensiv anodischer Aktivierung.

Das Auftreten von einem oder zwei Maxima in Kurven $C_p(U)$ kann nach der vorliegenden Arbeit auf Prozesse zurückgeführt werden, die aufgrund vorausgehender (z.B. anodischer) Oxydation des Metalls (Aktivierung) ablaufen und mit der Volmer-Reaktion gekoppelt sind. Diese Prozesse und damit die Vorgeschichte der Elektrode haben einen erheblichen Einfluß auf die Form der C_p/U -Kurven.

Eigene Dreiecksspannungskurven, aufgenommen an den mit Impedanzmessungen untersuchten Elektroden unterscheiden sich nicht signifikant von den in früheren Arbeiten [15-21] gemessenen. Damit dürfte wohl auch sichergestellt sein, daß sich die eigenen Elektroden nicht wesentlich von den bisher untersuchten unterscheiden.

Parameter von Impedanzelementen sind charakteristisch für das dynamische Verhalten bei hinreichend kleinen elektrischen Signalen und deshalb nicht ohne weiteres zur Erklärung von Dreiecksspannungskurven geeignet. Bei diesen potentiodynamischen Stromspannungskurven kommt erschwerend hinzu, daß ablaufende Elektrodenreaktionen meist nicht einmal stationär sind, was zumindest näherungsweise für die Meßzeit eines Impedanzspektrums gilt. Erst weitere Untersuchungen können daher zeigen, ob sich die Existenz mehrerer Maxima im H-Elektrosorptionsbereich der potentiodynamischen Stromspannungskurven an Platin (vgl. Abb. 25) ebenfalls mit dem Einfluß von Diffusionsprozessen oxidischer Produkte erklären läßt.

Der Einfluß vorausgehender anodischer Oxydation auf die H-Elektrosorption wurde allerdings auch in Dreiecksspannungskurven nachgewiesen [26]. Bei einer Sweep-Geschwindigkeit von 40 V/s geht der Reduktionspeak $q_{O,k}$ fließend in den Peak $q_{H,k}$ über, der in anderen Arbeiten häufig einem diskreten Adsorptionszustand von H an Pt zugeschrieben wird ($q_{O,k}$ und $q_{H,k}$ sind in Abb. 25 definiert). Auch in [26] wurde geschlossen, daß "Platinoxid" desorbiert, möglicherweise mit der H-Elektrosorption gekoppelt.

Tabelle 16: Parameterwerte von potentialabhängigen Impedanzspektren an
Pt/0,05 M H₂SO₄

Teil 1: Simulation gemessener Spektren für $U \geq 100$ mV mit einem Ersatzschaltbild aus dem Lösungsmittel-Widerstand R_L der Faraday-Impedanz Z_F der H-Elektrosorption und einer verlustfrei angenommenen Doppelschichtkapazität C_D . Für $U < 100$ mV simuliert ein zusätzlicher Parallelzweig $Z'(H_2)$ die kathodische Wasserstoffentwicklung.

$\frac{U}{\text{mV}}$	$\frac{R_L}{\Omega}$	Z_F			$Z'(H_2)$		$\frac{C_D}{\mu F}$
		R/Ω	$A/\Omega s^{-1/2}$	$C/\mu F$	R'/Ω	$A/\Omega s^{-1/2}$	μF
350	0,45	0,4	1000	45	-	-	25
300	0,45	1,6	620	102	-	-	22,5
250	0,45	3,0	424	210	-	-	21
200	0,45	4,1	311	360	-	-	19
150	0,45	6,0	325	550	-	-	17
100	0,45	5,5	226	830	-	-	16
80	0,45	5,5	184	930	100	2000	16
60	0,45	5,0	145	950	60	1500	16
40	0,45	5,0	156	900	35	354	15
20	0,45	5,0	156	850	30	78	13
0	0,45	6,4	212	700	22	16	13
-20	0,45	7,2	283	600	19,0	0	13
-40	0,6	8,4	382	500	15,0	0	13
-60	0,6	8,7	566	400	12,5	0	12

Teil 2: Darstellung diskreter Meßwerte $|Z|$ und $|\varphi|$ bei 10 Hz/25,1 Hz/100 Hz aus denselben Spektren durch R_L und frequenzabhängige Wertepaare C_p und R_p

$\frac{U}{\text{mV}}$	$\frac{R_L}{\Omega}$	$\frac{C_p}{\mu F}$			$\frac{R_p}{\mu F}$		
		10 Hz	25,1 Hz	100 Hz	10 Hz	25,1 Hz	100 Hz
350	0,45	59,6	54,8	45,9	2290	744	169,7
300	0,45	92,6	79,6	58,5	840,7	294,2	76,6
250	0,45	145,0	114,9	72,3	356,9	135,5	40,5
200	0,45	203,9	149,8	80,8	194,4	78,7	26,4
150	0,45	218,1	144,6	68,1	130,9	60,9	24,8
100	0,45	313,8	195,9	81,1	77,6	38,1	16,7
80	0,45	373,9	227,3	87,1	62,2	30,7	14,0
60	0,45	432,2	264,3	98,7	54,8	26,6	11,9
40	0,45	478,9	280,0	100,2	38,1	21,1	10,5
20	0,45	456,7	263,3	94,6	25,3	16,9	9,6
0	0,45	322,1	194,7	73,7	18,8	14,9	9,9
-20	0,45	233,8	148,7	62,3	16,3	14,0	10,3
-40	0,60	183,6	118,0	52,5	13,6	12,3	9,9
-60	0,60	135,3	89,1	43,6	11,8	11,1	9,6

11. Wasserstoff-Elektrosorption an Iridium

11.1. Impedanzspektren bei Raumtemperatur

Impedanzspektren wurden an ruhenden und rotierenden Elektroden in 0,05 M H_2SO_4 + 0,5 M Na_2SO_4 bei Raumtemperatur aufgenommen. An glatten Iridiumoberflächen kann das dynamische Verhalten sehr genau mit der gleichen Ersatzschaltung wie an Platinelektroden wiedergegeben werden.

Sie enthält neben dem Lösungsmittelwiderstand R_L die Faraday-Impedanz Z_F der H-Elektrosorption parallel zur Doppelschichtimpedanz Z_D (siehe Kapitel 10, Abb. 7, Gleichungen (11)-(14)).

Parameterwerte R , A , C der Faraday-Impedanz Z_F und Parameterwerte C_D , δ der Doppelschicht-Impedanz Z_D liegen in der gleichen Größenordnung wie die an Platin bei gleichen Potentialen gefundenen Werte. In Tabelle 17 sind potentialabhängige Parameterwerte einer polierten Iridiumelektrode angegeben. Sie wurden aus Impedanzspektren (Abb. 22) ermittelt, die nacheinander von höherem zu niedrigerem Potential U aufgenommen wurden. Bei $U = 0$ V wird an der Elektrode Wasserstoff entwickelt, was sich durch einen zu Z_F und Z_D parallelen, zusätzlichen Impedanzzweig $Z' = R' + W'$ beschreiben läßt. (Parameterwerte von Z_F und Z_D sind dann nicht mehr mit der gewohnten Genauigkeit zu bestimmen.)

Die untersuchten Ir-Elektroden zeigen auch in anderer Hinsicht Eigenschaften wie Pt-Elektroden:

- Zustände niedriger Elektrodenimpedanz können durch anodische Stromimpulse von 30 s Dauer bei 1,8 V reproduziert werden. Es ist also möglich, Ir-Elektroden zu "aktivieren".
- Impedanzparameter R , A , C , C_D und δ sind bei festgehaltenem Potential im Bereich der H-Elektrosorption zeitabhängigen Veränderungen unterworfen. Wie an Pt, so wachsen auch an Ir die Werte von R und A an, wogegen C und C_D zu niedrigeren Werten abklingen.
- Zeitabhängige Veränderungen werden durch Rühren beschleunigt.

Zeitgänge der Impedanz wurden an ruhenden und rotierenden Elektroden bei festgehaltenem Potential gemessen. Typische Parameterwerte sind

in Tabelle 18 angegeben.

Nach intensiver anodischer Oxydation bei zyklischer Belastung zwischen H_2 - und O_2 -Entwicklung ändert sich das Erscheinungsbild der Elektrode und der Spektren dagegen deutlich gegenüber gleich behandelten Platinelektroden. Wie in Kapitel 13 beschrieben, ist diese Prozedur geeignet mit bloßem Auge sichtbare, raue Oxidschichten zu erzeugen.

Untersuchungen zur H-Elektrosorption an rauen Iridiumoxid-Oberflächen wurden nicht durchgeführt.

Tabelle 17: Potentialabhängige Parameterwerte an $Ir/0,05\text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,5\text{ M Na}_2\text{SO}_4$ ohne anodische Vorbehandlung

$\frac{U}{V}$	$\frac{R_L}{\Omega}$	Z_F			Z_D	
		R/Ω	$A/\Omega s^{-1/2}$	$C/\mu F$	$C_D/\mu F$	$\delta/^\circ$
0,4..0,5	0,66±0,01	-	-	-	61,4±1,3	8,4±0,4
0,3	0,65±0,02	> 2	4086±20	425±12	32,8±0,4	5,6±0,4
0,1	0,63±0,01	1,94±0,01	31,5±0,8	630±9	27,1±0,8	9,8±0,2
0 +	0,7	1,34	68	582	15	13,5

+ Zusätzlich $Z'(H_2)$ mit Parametern $R' = 1,8\Omega$ und $A' = 8,5\Omega s^{-1/2}$

Tabelle 18: Zeitabhängige Parameterwerte Bei $U = 0,1\text{ V}$ an

$Ir/0,05\text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,5\text{ M Na}_2\text{SO}_4$ ohne anodische Vorbehandlung

Zeile 1-2 An einer ruhenden Elektrode

Zeile 3-4 An einer rotierenden Elektrode (28 s^{-1}) mit der gleichen Oberfläche

Zeit min	$\frac{R_L}{\Omega}$	Z_F			Z_D	
		R/Ω	$A/\Omega s^{-1/2}$	$C/\mu F$	$C_D/\mu F$	$\delta/^\circ$
0	0,63±0,01	1,94±0,01	31,5±0,8	630±9	27,1±0,8	9,8±0,2
30	0,62±0,01	3,1±0,1	41,5±1,3	526±20	24,7±0,5	10,5±0,5
0	2,5±0,1	3,4±0,1	35,1±5,4	821±30	20,5±0,7	13,1±1
15	2,5±0,1	54,2±3	593±80	384±16	17,5±0,5	7,2±1

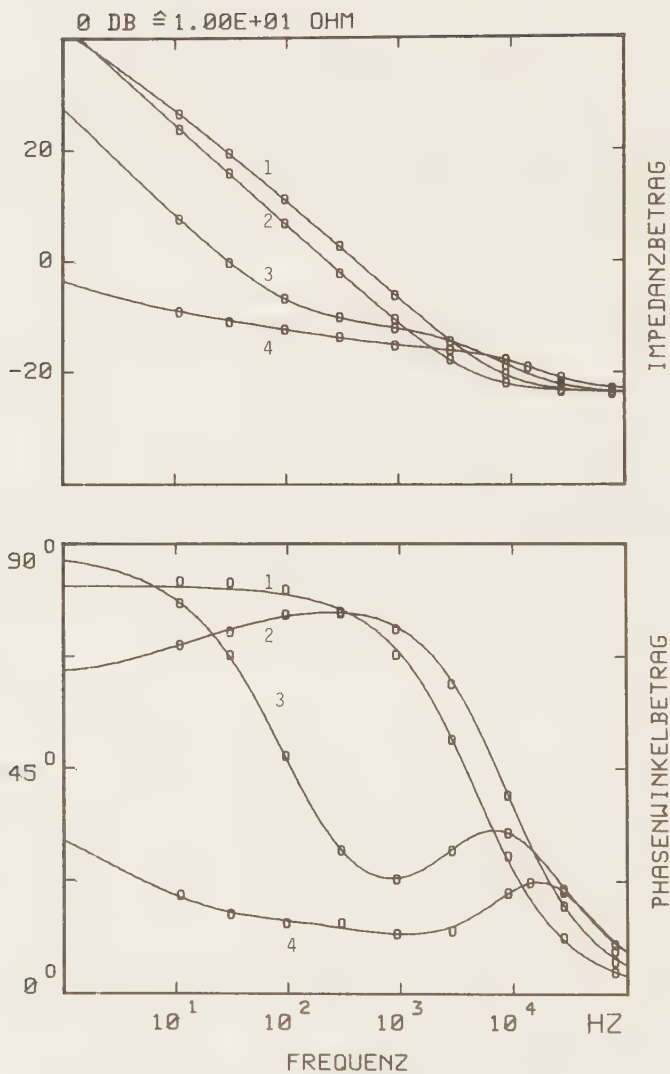


Abb. 22 Impedanzspektren an Ir/0,05 M H_2SO_4 + 0,5 M Na_2SO_4
 1) 0,4..0,5 V 2) 0,3 V 3) 0,1 V 4) 0 V

11.2. Diskussion

Gleiche Ersatzschaltung für die Elektrodenimpedanz, viele gleichartige Beobachtungen bezüglich Potential- und Zeitabhängigkeit von Impedanzparametern und ähnliche Form potentiodynamischer Strom-Spannungskurven [21, 22] lassen an Iridiumelektroden den gleichen Mechanismus der H-Elektrosorption wie an Platin erwarten. Die vorgeschlagene Kopplung mit Oxidumsatz wird durch einige klare Aussagen zur Elektrochemie von Iridiumoxiden unterstützt [79, 92, 93] :

- in 0,05 M , 0,1 M , 1 M H_2SO_4 sind anodisch ($U > 1,4$ V) erzeugte Oxidschichten lange Zeit auch im Potentialbereich der H-Elektrosorption beständig
- wie für die vorgeschlagenen Kopplungsmechanismen erforderlich, wird das Oxid mit der höheren Oxydationszahl (+IV, " IrO_2 ") bei Potentialen $U < 1,0$ V teilweise zu einer oxidischen Verbindung unbekannter Stöchiometrie mit niedrigerer Oxydationszahl reduziert
- zumindest eines der beiden Oxide zeigt nachweislich eine merkliche Löslichkeit.

Einige weitere Beobachtungen lassen hoffen, daß die Kopplung von Oxidumsatz mit H-Elektrosorption an Iridium besser untersucht werden kann, als an Platin:

- Oxidschichten sind an Ir leichter elektrochemisch zu erzeugen als an Pt und deshalb in größerer Menge vorhanden
- die nach zyklischer Belastung nachweisbaren Verluste von Ir in den Elektrolyten sind wesentlich, nämlich 6 bis 7 fach höher als an Pt
- verschiedene Oxo- und Hydroxo-Anionen sind bei Ir bekannt [72].

Damit besteht eine Chance, ein postuliertes Iridiumoxid mit geringerer Oxidationszahl als IrO_2 als die Ursache "katalytischer Aktivität" chemisch nachzuweisen.

12. Wasserstoff-Elektrosorption an Gold

12.1. Impedanzspektren bei Raumtemperatur

In 0,05 M H_2SO_4 + 0,5 M Na_2SO_4 gemessene Spektren können mit der Ersatzschaltung in Abb. 23 simuliert werden. Sie besteht neben dem Elektrolytwiderstand R_L aus der Parallelschaltung einer verlustfreien Doppelschichtkapazität C_D , der von Pt- und Ir-Elektroden bekannten Faraday-Impedanz der H-Elektrosorption, sowie einem weiteren Zweig Z' aus einer Warburg-Impedanz W' (Parameter A') und einem Widerstand R' hintereinander geschaltet.

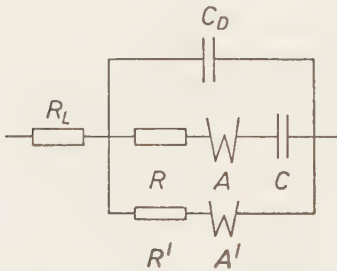


Abb. 23 Ersatzschaltung für die Elektrodenimpedanz an
Au/0,05 M H_2SO_4 + 0,5 M Na_2SO_4 von -0,3 V bis 0,5 V

Z' wirkt sich vor allem bei niedrigen Frequenzen aus. Größenordnung und Rührabhängigkeit von A' lassen entweder auf die Reduktion von O_2 -Spuren schließen, oder bei genügend niedrigem Potential ($U = -0,3$ V) auf H_2 -Entwicklung. Bei der vergleichsweise großen Elektrodenimpedanz an Au ist der Einfluß von $Z'(\text{O}_2)$ nicht mehr, wie meist an Pt und Ir, zu vernachlässigen.

Z_F ist wie an Pt aus den Teilimpedanzen R , Z_C und W zusammengesetzt. Die Größenordnung der Parameterwerte R , C und A ist allerdings deutlich anders. So wird die Kapazität C bei allen untersuchten Potentialen kleiner als die Doppelschichtkapazität C_D gefunden und der Warburgparameter A hat Werte, die an ruhenden Platinelek-

troden nur nach langem Abklingen der Aktivität beobachtet wurden. Weder Vorbehandlung mit anodischen Impulsen von 30 s Dauer bei 1,8 V noch zyklische Belastung zwischen 0 V und 1,4 V bewirkt signifikante Veränderungen in den Spektren.

Zeiteffekte konnten nur bei Potentialen der H_2 -Entwicklung ($U = -0,3$ V) festgestellt werden, die an Au mit deutlich höherer Überspannung als an Pt und Ir abläuft. Zum Vergleich: Bei $U = -0,1$ V sind durch H_2 -Entwicklung verursachte Impedanzelemente noch nicht feststellbar, wogegen Spektren an Pt und Ir bereits bei $U = 0$ V nicht ohne zusätzliche Elemente $R'(H_2)$ und $W'(H_2)$ (vgl. Tabelle 16 und Tabelle 17) beschrieben werden können.

Potentialabhängige Parameterwerte an $Au/0,05$ M $H_2SO_4 + 0,5$ M Na_2SO_4 finden sich in Tabelle 19, die zugehörigen Spektren in Abb. 24

Tabelle 19: Potentialabhängige Parameterwerte an $Au/0,05$ M $H_2SO_4 + 0,5$ M Na_2SO_4

Der Lösungsmittelwiderstand R_L ist (wie sonst auch) potentialunabhängig und beträgt $0,3 \pm 0,03 \Omega$.

$\frac{U}{V}$	Z_F			Z'		$\frac{C_D}{\mu F}$
	R/Ω	$A/\Omega s^{-1/2}$	$C/\mu F$	R'/Ω	$A'/\Omega s^{-1/2}$	
0,4..0,5	$3,9 \pm 0,7$	940 ± 120	$4,6 \pm 1,7$	—	$2,9 \cdot 10^4 \pm 2 \cdot 10^3$	$9,7 \pm 0,2$
0,3	$7,6 \pm 1,4$	1200 ± 145	$5,7 \pm 2$	—	$2,5 \cdot 10^4 \pm 2 \cdot 10^3$	$12,9 \pm 0,2$
0,1	$17,6 \pm 4,7$	2000 ± 900	$4,0 \pm 1$	—	$2,9 \cdot 10^4 \pm 1,6 \cdot 10^3$	$12,1 \pm 0,2$
-0,1	$21,6 \pm 4,1$	1000 ± 450	$2,4 \pm 0,4$	—	$2,1 \cdot 10^4 \pm 1,3 \cdot 10^3$	$7,5 \pm 0,2$
-0,3	$3,5 \pm 0,9$	$2,5 \cdot 10^3 \pm 500$	$2,6 \pm 0,9$	800 ± 140	$6 \cdot 10^3 \pm 300$	$3,4 \pm 0,3$

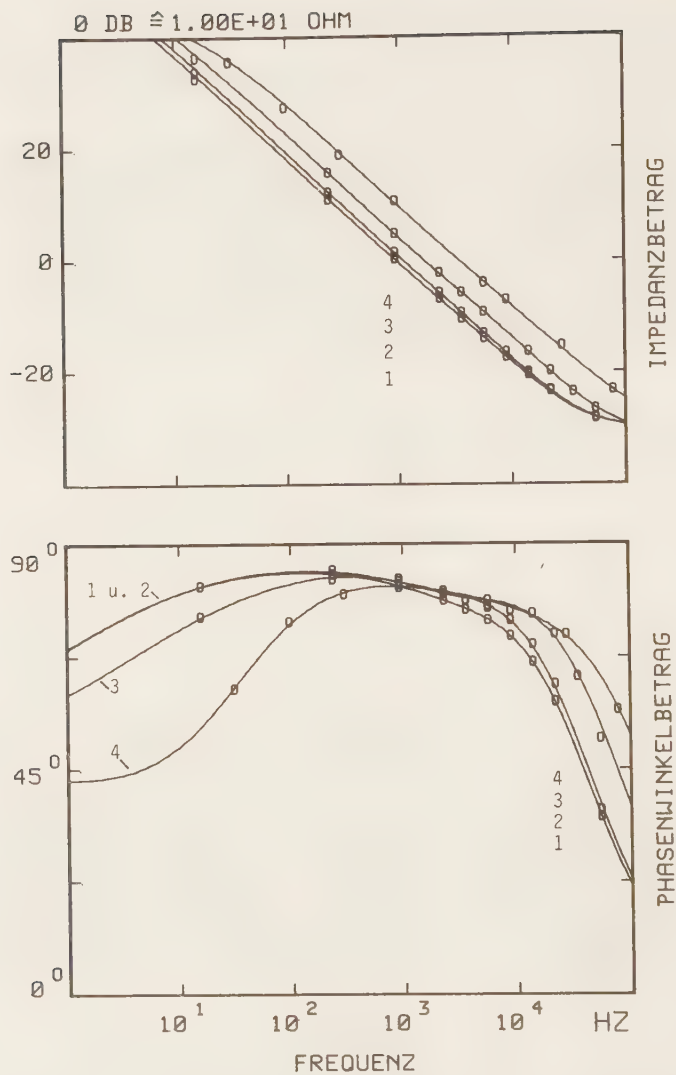


Abb. 24 Impedanzspektren an $\text{Au}/0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$
 1) $0,3 \text{ V}$ 2) $-0,1 \text{ V}$ 3) $-0,1 \text{ V}$ 4) $-0,3 \text{ V}$

12.2. Diskussion

Legt man der Interpretation von Impedanzspektren trotz der Hemmungen R und W das in Abschnitt 10.6 dargestellte einfache Modell einer im Gleichgewicht befindlichen Adsorptionsreaktion zugrunde, so läßt sich die Kapazität C als Adsorptionskapazität auffassen und nach Gleichung (25) in Abschnitt 10.6. lassen sich zwei Grenzfälle angeben, bei denen

- entweder die Durchtrittsladungszahl z sehr klein d.h. H^+ ohne Änderung der Oxydationszahl adsorbiert ("physisorbiert") wird,
- oder die Potentialabhängigkeit der Bedeckung mit Wasserstoff gering ist, was mit kleinen Bedeckungsgraden im gesamten Potentialbereich erklärt werden kann.

Die letzte Schlußfolgerung wird durch Strom-Spannungskurven nahegelegt [13, 81]. Vor allem in Dreiecksspannungskurven (vgl. Abb. 25) finden sich Hinweise auf eine Adsorption von atomaren Wasserstoff überhaupt nur an anodisch oxydierten, extrem aufgerauten Elektroden. Nach Korrektur des Stroms um die Beiträge der Doppelschichtladung ($C_D \approx 200 \mu F$) fand man einen sehr geringen Bedeckungsgrad $\theta_H \approx 0,03$ [81].

Mit der Ersatzschaltung in Abb. 23 sind auch die an Pt entwickelten Modellvorstellungen verträglich, die besagen, daß die Volmer-Reaktion mit dem Abbau "katalytisch wirksamer" Oxidschichten gekoppelt ist. Aufgrund ihrer wenig ausgeprägten Potentialabhängigkeit können Impedanzelemente R, W, Z_C der Faraday-Impedanz Z_F jedoch nicht zweifelsfrei den gleichen Prozessen zugeordnet werden, wie sie an Pt und Ir ablaufen. Eine Aussage ist trotzdem möglich: Wenn überhaupt Diffusionsprozesse metallhaltiger Spezies mit der H-Elektro-sorption gekoppelt ablaufen, dann sind aus dem Parameter A der Warburg-Impedanz W bestimmte Konzentrationen oxidischer Produkte um Größenordnungen geringer als an Pt und Ir.

An Edelmetallen werden Metallverluste auch bei zyklischer Belastung zwischen H_2 - und O_2 -Entwicklung beobachtet. Die im Elektrolyten nachgewiesene Menge gelösten Metalls ist an Gold wesentlich geringer als an Iridium, Rhodium und Palladium und nur etwa halb so groß wie an

Platinelektroden [71]. Da der Mechanismus der Auflösung unbekannt ist [70] kann die im Vergleich zu den Schlußfolgerungen aus Impedanzmessungen relativ große Menge auch während anodischer Belastung in Lösung gegangen sein.

Die zitierte Arbeit [71] und eigene Impedanzmessungen bestätigen somit die Erfahrungen, denen zufolge Au-Elektroden geeignete Elektrokatalysatoren für organische Redox-Reaktionen bei niedrigen Potentialen sind [82]. Es sind weder Komplikationen durch große Kapazitäten Z_C der H-Elektrosorption noch durch Korrosionsprodukte des Elektrodenmetalls zu erwarten. Außerdem sind niedrigere Potentiale als an Pt und Ir zugänglich, da die H_2 -Entwicklungsreaktion stärker gehemmt ist.

13. Untersuchungen an Pt, Ir und Au im Doppelschicht- und Oxidschichtbereich des Potentials

Bei Potentialen der H-Elektrosorption werden an Pt- und Ir-Elektroden Doppelschichtkapazitäten mit Verlustwinkeln δ bis zu 10^0 gefunden. Genauere Untersuchungen an $\text{Pt}/0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ (vgl. Abschnitt 10.2) zeigen, daß kleine Werte ($\delta \approx 1^0$) nach intensiver kathodischer, große Werte dagegen nach anodischer Vorbehandlung der Elektroden auftreten.

Diese Verlustkapazitäten legen die Anwesenheit von Oberflächenschichten mit einem Gradienten der Leitfähigkeit nahe [63], der auch durch "dermasorbierten" [76] Sauerstoff oder sogar durch Oxidschichten verursacht sein kann. Oxide kann man vor allem bei Potentialen über dem Ruhewert erwarten.

Es erscheint daher zweckmäßig, Pt- und Ir-Elektroden bei Potentialen über dem Bereich der H-Elektrosorption ($U > 0,35 \text{ V}$) auf die Anwesenheit von sauerstoffhaltigen Oberflächenschichten hin zu untersuchen. Dabei stellt sich die Frage, ob die Potentialabhängigkeit einer Sauerstoffbedeckung mit einer Adsorptionsisotherme beschrieben werden kann und ob diese zu einer Adsorptionskapazität vom Typ (13) in Ersatzschaltungen für die Impedanz führt ("Sauerstoffchemisorption im engeren Sinn").

Auf Impedanzmessungen an anodisch polarisierten Goldelektroden konnte verzichtet werden, da weder Verlustwinkel der Doppelschichtkapazität noch signifikante Auswirkungen anodischer Vorbehandlung auf die H-Elektrosorption nachweisbar sind (vgl. Kapitel 12).

13.1. Zyklische Voltammetrie

In Abb. 25 sind potentiodynamische Stromspannungs-Kurven an Pt, Ir und Au in schwefelsauren Lösungen dargestellt. Bei diesen Messungen wurden die Elektroden zyklisch zwischen H_2 -Entwicklung und $U = 1,5 \text{ V}$ polarisiert. Die Spannungsgeschwindigkeit ("Sweep-rate") betrug dabei 1 V/s für Pt oder Ir und 40 mV/s für Au.

Während die angewandten Versuchsbedingungen an Platin und Gold keine erkennbaren Veränderungen der Elektrodenoberflächen hervorrufen, bilden sich an Iridium in $0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ bei Potentialen

$U > 1,4$ V sichtbare Oxidschichten aus.⁺

Sie entstehen in wenigen Minuten, sind blau-schwarz-metallisch glänzend und Bruchstücke der Schicht lösen sich leicht von der Oberfläche ab. Abb. 26 zeigt eine mikroskopische Aufnahme.

Trotz unterschiedlicher Oberflächenbeschaffenheit sind Stromspannungskurven der Edelmetalle Pt, Ir, Au bei anodischer Belastung aufschlußreich. Aus Abb. 25 ist ersichtlich, daß der Strom bei Spannungsanstieg nach relativ kleinen Werten im sogenannten "Doppelschichtbereich" auf höhere Werte anwächst—bei unterschiedlichen Potentialen, die charakteristisch für die untersuchten Elektroden sind. Das Anwachsen des Stromes wird dabei üblicherweise dem Entstehen von Sauerstoff-Chemisorptionsschichten oder von Oxidschichten zugeschrieben. Neben diesen "charakteristischen" Potentialen sind nachfolgend auch Standardwerte U^0 von Bildungspotentialen der Oxide IrO_2 , PtO_2 und Au_2O_3 angegeben. (Der Wert für Pt/PtO_2 ist allerdings nicht bekannt und es mußte auf den Wert für $\text{Pt(OH)}_2/\text{PtO}_2$ zurückgegriffen werden.)

Ir : ca. 0,6 V , U^0 (Ir/IrO₂) = 0,93 V [84]

Pt : ca. 0,9 V , U^0 (Pt(OH)₂/PtO₂) = 1,11 V [85]

Au : 1,3 V , U^0 (Au/Au₂O₃) = 1,51 V [86]

Die in der Reihe Au, Pt, Ir steigende Affinität zu Sauerstoff macht sich also auch in potentiodynamischen Stromspannungskurven bemerkbar.

Bei negativen Spannungsgeschwindigkeiten werden sauerstoffhaltige Oberflächenschichten zumindest teilweise reduziert. An Ir und Pt sind bei Potentialen unter 0,6 V Stromanteile vorhanden, die nicht allein durch Aufladung der elektrochemischen Doppelschicht erklärt werden können. In diesem Potentialbereich findet z.B. H-Elektrosorption statt, vgl. Abschnitt 10.1.

Der unter anderen Versuchsbedingungen [21, 22] beobachtete, gleichar-

⁺An Platin- und Goldelektroden können sichtbare Oxidschichten mit dem gleichen Verfahren nur bei wesentlich höheren Potentialen erzeugt werden [96, 81].

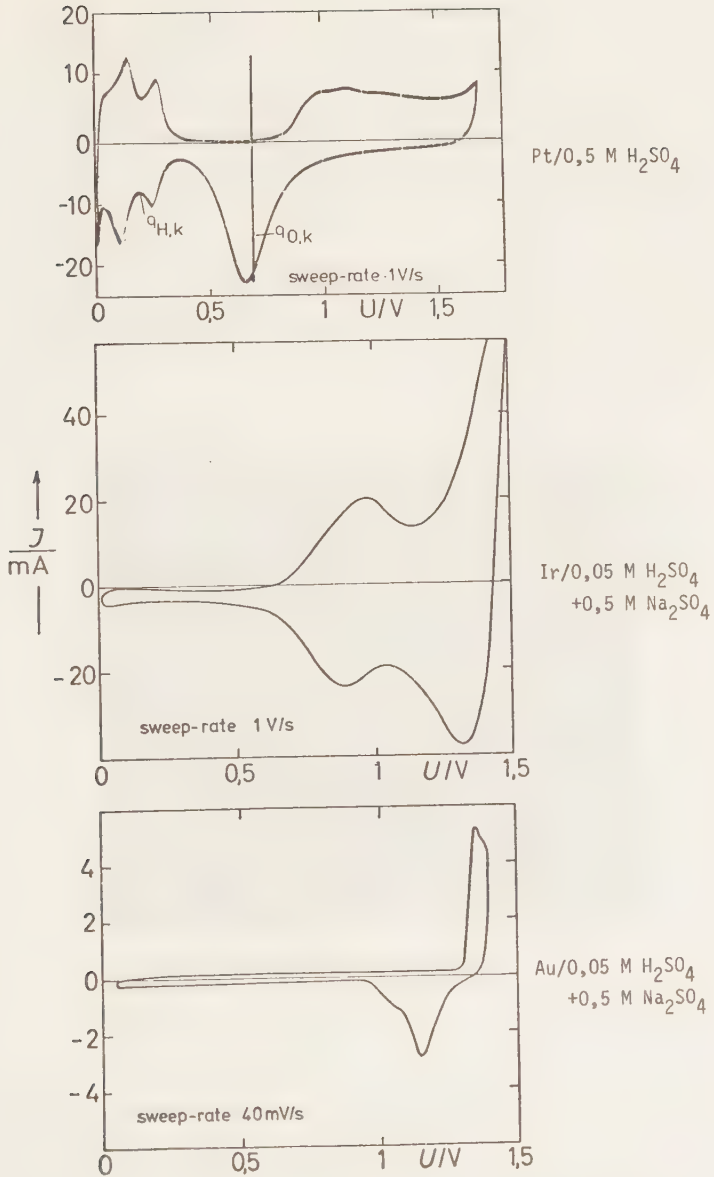


Abb. 25 Potentiodynamische Stromspannungs-Kurven an Platin-, Iridium- und Goldelektroden

tige Verlauf von Dreiecksspannungs-Kurven an Platin und Iridium bei Potentialen der H-Elektrosorption ist in Abb. 25 allerdings nicht zu erkennen: Die typischen Doppelpeaks im Strom der reversiblen H-Elektrosorption sind an der Ir-Elektrode durch Ströme zur kathodischen Reduktion der anodisch erzeugten Oxidschichten verdeckt. Eine vergleichende Betrachtung der H-Bedeckung an Pt und Ir anhand der Diagramme in Abb. 25 ist deshalb auch nicht möglich.

An Gold ist unterhalb von 0,9 V bis herab zu Potentialen der H_2 -Entwicklung dagegen kein Faraday-Strom nachweisbar. Hier könnte es sich um weitgehend oxid- und wasserstofffreie Metalloberflächen handeln.



0,1 mm

Abb. 26 Mikroskopische Aufnahme einer intensiv oxydierten Iridium-elektrode. Vergrößerung 250-fach. Die rissige Oxidschicht ist deutlich zu erkennen. (Die schwarzen Nadeln sind auskristallisiertes Leitsalz $Na_2SO_4 \cdot x H_2O$.)

13.2. Impedanzspektren an Pt- und Ir-Elektroden bei Raumtemperatur

Impedanzmessungen an glatten Platin- und Iridiumelektroden in sauren und alkalischen Lösungen liefern keine Hinweise auf eine Veränderung des dynamischen Verhaltens bei Potentialen, wo anodische Ströme in Stromspannungs-Kurven bereits deutlich anwachsen.

Im Potentialbereich $0,35 < U < 1,5$ V zwischen H-Elektrosorption und O_2 -Entwicklung aufgenommene Impedanzspektren zeigen vielmehr, unabhängig von Potential und Elektrolytlösung immer das gleiche, typische Aussehen. Beispiele für gemessene Spektren sind in Abb. 27 dargestellt.

Der beobachtete Frequenzgang läßt sich befriedigend durch ein 2-parametrisches Impedanzelement ("Doppelschichtimpedanz")

$$Z_D = 1 / \left(i \left(\frac{\omega}{\omega^0} \right)^{1-p} \omega^0 C_D \right), \quad (69)$$

in Serie mit einem Lösungsmittelwiderstand R_L simulieren (Abb. 28). Der Parameter p ist von 10 Hz bis 100 kHz im Rahmen der Meßgenauigkeit konstant. An Pt- und Ir-Elektroden wurde $0 < p < 0,15$ gefunden.

Eine genauere Betrachtung zeigt, daß Z_D aus einem Imaginärteil

$$X = -1/C_D \left(\frac{\omega}{\omega^0} \right)^{1-p} \cdot \omega^0 \quad (70)$$

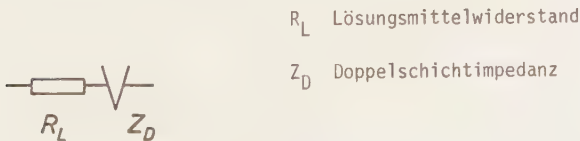


Abb. 28 Ersatzschaltung für die Elektrodenimpedanz der untersuchten Platin- und Iridiumelektroden im Doppel- und Oxidschichtbereich

und einem Realteil

$$R = X \cdot \tan \delta, \quad \text{Verlustwinkel } \delta = 90^\circ \cdot p \quad (71)$$

zusammengesetzt ist [87,88,89]. ω^0 ist als Bezugsgröße frei wählbar; bei $p = 0$ ($\delta = 0^\circ$) verhält sich Z_D wie eine herkömmliche Kapazität der Kapazität C_D . In Fällen $p \neq 0$ ($\delta > 0$) hängt bei vorgegebenem Wert von Z_D der Wert von C_D auch von der Bezugsfrequenz $f^0 = \omega^0 / 2\pi$ ab.

Bei der Bezugsfrequenz f^0 sind die aus gemessenen Imaginärteilen X der Impedanz bestimmten Werte einer Kapazität C_D identisch, gleichgültig ob man den komplizierten Typ (70) oder den Imaginärteil $X = -1/\omega C_D$ einer herkömmlichen Kapazität zugrunde legt.

Um frühere Messungen von verlustfrei angenommenen Doppelschichtkapazitäten C_D mit dem in (70) definierten Parameter C_D vergleichen zu können, ist es daher zweckmäßig, wenn f^0 im mittleren Bereich des experimentell genützten Frequenzbandes liegt. In der vorliegenden Arbeit wurde $f^0 = 1$ kHz gewählt.

Glatte Pt- und Ir-Elektroden wurden in $0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 / 0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 / 0,1 \text{ M NaOH} / 0,1 \text{ M NaOH} + 0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 / 1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ untersucht. Die Tabellen 20 und 21 zeigen eine Auswahl potentialabhängiger Parameterwerte aus Impedanzspektren, die jeweils an derselben Elektrode aufgenommen wurden. Unterschiedliche Werte von C_D an $\text{Pt}/0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ und $\text{Pt}/1 \text{ M NaOH}$ können allerdings nicht als typisch für saure oder alkalische Elektrolyte betrachtet werden, denn wie der Abschnitt 13.4. zeigt, beeinflusst die Vorbehandlung der Elektrode stark den Parameter C_D .

Die durch ein Impedanzelement Z_D vom Typ (69) erreichte Anpassung berechneter an gemessene Kurven ist in alkalischen Lösungen oft etwas besser als in sauren. Möglicherweise macht sich in sauren Lösungen eine mit anderen Untersuchungsmethoden [90] nachweisbare Adsorption von Anionen bemerkbar.

Schnelle zyklische Polarisation zwischen H_2 - und O_2 -Entwicklung

erzeugt - wie erwähnt - sichtbare Oxidschichten an Iridiumelektroden. An diesen Iridiumoxid-Elektroden aufgezeichnete Spektren zeigen sehr kleine Impedanzen, für die sich keine einfache Ersatzschaltung finden ließ. Die Impedanz ist am Ruhepotential von etwa 0,8 V näherungsweise durch den Lösungsmittelwiderstand und eine ungewöhnlich große Kapazität ("Pseudokapazität")

$$C \approx 12 \text{ mF}$$

zu beschreiben.

Tabelle 20: Potentialabhängige Parameterwerte der Impedanz an glatten Platinelektroden in verschiedenen Elektrolyten.

Elektrolyt	$\frac{U}{V}$	$\frac{R_L}{\Omega}$	Z_D	
			$C_D/\mu F$	$\delta / ^\circ$
0,5 M H_2SO_4	0,5...0,8	0,51±0,01	31,7±0,9	6,8±0,6
	1,2	0,50±0,01	67,2±0,6	6,7±1
	1,4	0,50±0,01	78,3±2,2	5,2±0,6
	1,6	0,51±0,01	71,5±1,3	4,6±0,4
1 M NaOH	0,7...0,9	0,50±0,01	43,7±0,1	5,0±0,4
	1,2	0,50±0,01	48,3±0,8	5,4±0,3
	1,6	0,49±0,01	42,4±1,6	4,4±0,7

Tabelle 21: Potentialabhängige Parameterwerte an glattem $Ir/0,05 \text{ M } H_2SO_4 + 0,5 \text{ M } Na_2SO_4$

$\frac{U}{V}$	$\frac{R_L}{\Omega}$	Z_D	
		$C_D/\mu F$	$\delta / ^\circ$
0,5...0,8	0,66±0,01	77,6±2,6	7,4±0,7
1	0,65±0,01	88,2±2,6	6,5±0,6
1,2	0,66±0,01	108,4±1	4,7±0,2
1,4	0,66±0,01	142,4±1,3	5,6±0,2

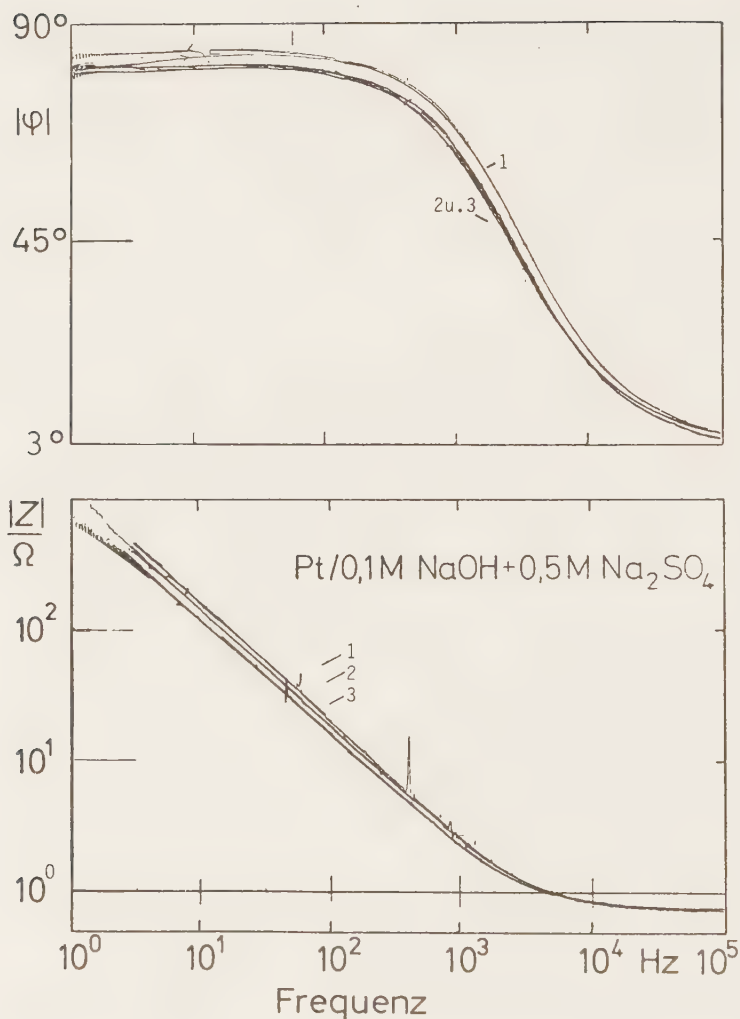


Abb. 27 Impedanzspektren an Pt/0,1 M NaOH + 0,5 M Na₂SO₄. Registrierte Meßkurven im erweiterten Frequenzbereich 1 Hz-100 kHz.

1) bei $U = 0,5$ V 2) bei $U = 1$ V 3) bei $U = 1,1$ V

(Als Parameterwerte wurden ermittelt $R_L = 0,7 \Omega$,
 $C_D = 63 \dots 75 \mu F$, $\delta = 6^\circ \dots 8,6^\circ$)

13.3. Diskussion

Während an Pt- und Au-Elektroden [91] bislang strittig ist, ob anodische Ströme bei Potentialen von 0,8 - 1,4 V noch der Sauerstoff-Elektrosorption oder bereits dem Aufwachsen von Oxiden zuzuschreiben sind, ist diese Frage an Ir-Elektroden durch neue Untersuchungen mit potentiodynamischen Stromspannungs-Kurven inzwischen geklärt [79,92,93]. Eigene Messungen in 0,05 M H_2SO_4 + 0,5 M Na_2SO_4 konnten einige dort gemachte Beobachtungen bestätigen:

Durch abwechselnde kathodische und anodische Polarisierung entstehen Oxidschichten, die unter geeigneten Versuchsbedingungen bis auf sichtbare Schichtdicken anwachsen.

In den erwähnten Arbeiten und in eigenen Dreiecksspannungskurven (vgl. Abb. 25) zeigt sich in zwei Potentialbereichen deutlich verschiedenes Verhalten, das wohl nur zwei unterschiedlichen Reaktionen an Iridiumoxiden zugeschrieben werden kann:

- 1) Bei Potentialen unter 0,6 V werden Oberflächenoxide in einer stark gehemmten Reaktion I reduziert. Selbst bei Spannungsanstieg $dU/dt > 0$ fließen kathodische Ströme ("irreversibles Verhalten"). Diese Ströme verdecken unter Umständen die Ströme der reversiblen Volmer-Reaktion.
- 2) Bei Potentialen $0,6 \text{ V} < U < 1 \text{ V}$ ist die Kurvenform dagegen fast symmetrisch zur Abszisse $J = 0$ und nicht von Vorzeichen und Absolutwert der Spannungsgeschwindigkeit abhängig. Zwischen 0,6 und 1 V laufen daher weitere Oxydations- und Reduktionsprozesse reversibel ab (Reaktion II).
- 3) Der Mittelwert aus anodischen und kathodischen Ladungsumsatz beträgt im reversiblen Bereich, d.h. für Reaktion II zwischen 0,75 V und 0,85 V ca. 1,4 mAs. Ein Vergleichswert wurde aus Impedanzspektren an derselben, oxidbedeckten Elektrode gewonnen: Bei einer gemessenen Kapazität von 12 mF bei 0,8 V (siehe Abschnitt 13.2) benötigt man für die Spannungsänderung von 0,75 auf 0,85 V eine Ladung von 1,2 mAs. Die gut übereinstimmenden Werte lassen den Schluß zu, daß dieselbe Reaktion, nämlich Typ II, auch Ursache für die beobachteten großen Kapazitäten ist.
- 4) Die gemessenen Umsätze der Reaktion II können nicht allein durch reversiblen Auf- und Abbau einer monomolekularen Chemisorptions-

schicht erklärt werden. Berücksichtigt man auch die langsamere Reaktion I, so ist die Reaktion II vielmehr als Redoxvorgang an Iridiumoxiden zu formulieren [79].



Das höherwertige Oxid ist mit "hydratisiertem IrO_2 " identisch [94]. IrO_2 ist als guter elektronischer Leiter bekannt [95].

- 5) Sichtbare Oxidschichten bleiben bei zyklischer Belastung in hoher konzentrierter Schwefelsäure (>5M) aus [79,81]. Vorher anodisch erzeugte Oxidschichten lösen sich bei gleichartiger Behandlung in 5 M H_2SO_4 auf [22,79].

Die genannten Beobachtungen sind für den Nachweis einer Kopplung von H-Elektrosorption mit Oxidumsatz von großer Bedeutung, denn sie besagen, daß an Iridiumelektroden auch unterhalb 0,6 V dünne Schichten eines niederwertigen Oxids existieren können, die kathodisch nur langsam reduziert werden und eine merkliche Löslichkeit in verdünnter H_2SO_4 haben. Dies sind jedoch genau die Vorstellungen, die den in Abschnitt 10.7. behandelten Kopplungsmechanismen zugrunde liegen, wie sie für Pt- und Ir-Elektroden vorgeschlagen wurden.

Stromspannungs-Kurven lassen aber nur an Ir-Elektroden Rückschlüsse auf beständige Oxidschichten zu. Impedanzmessungen an glatten Platin- und glatten Iridiumelektroden führen dagegen für beide Metalle zu gleichen Schlußfolgerungen bezüglich der Existenz von Oxidschichten:

Im Potentialbereich von 0,4 bis 1,5 V werden Faraday-Impedanzen parallel zur Doppelschicht-Impedanz Z_D weder in früheren Untersuchungen [10,97] noch in der vorliegenden Arbeit gefunden. Faradayströme anodischer Prozesse, gleich welcher Art, können sich daher auch nur in Z_D auswirken. Da nun Elektrosorption "im engeren Sinn" sicher nicht zu einer Impedanz vom Typ Z_D führt und da Z_D auch bei hohen Potentialen mit nachweislicher Oxidbildung einziges Impedanzelement neben R_L ist, kann Z_D wohl nur dem Vorliegen dünner Oxidschichten im ganzen untersuchten Potentialbereich zugeschrieben werden. Dies kann auch erklären, daß Impedanzelemente eine O-Chemisorption "im engeren Sinn" (z.B. auf Metallatomen) nicht auftreten.

Realteile R von Z_D können nach Vorstellungen von L. Young und A.I. Sotnikov [63,64] dem Ladungsdurchtritt bei Auf- oder Abbau dünner Oxidschichten zugeschrieben werden. Die Autoren haben Modelle vorgeschlagen, die das Zustandekommen von Z_D [69] mit einem Gradienten der Leitfähigkeit und ortsabhängiger Dielektrizitätskonstanten in nichtstöchiometrischen Oxidschichten erklären. Anschaulich kann dies durch eine Serienschaltung vieler unterschiedlicher R-C-Glieder dargestellt werden (Abb. 29). Eine experimentelle Überprüfung dieser Vorstellungen an Titanoxid-Elektroden wurde von N. Müller [98] in unserer Arbeitsgruppe durchgeführt.

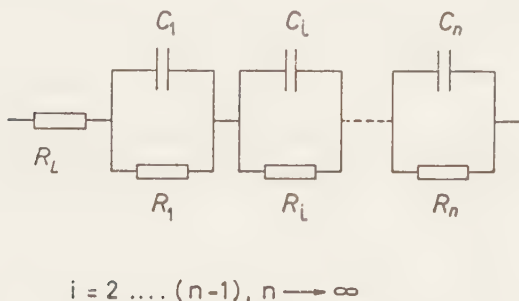


Abb. 29 Ersatzschaltung für die Impedanz einer leitfähigen Oxidschicht mit diskreten Teilimpedanzen

Untersuchungen mit dem gleichen Ziel an Pt- und Ir-Oxiden würden über den Rahmen der vorliegenden Arbeit hinausgehen. Hier mag als Ergebnis genügen, daß sich Schaltbilder für Elektrodenreaktionen zwischen H_2 - und O_2 -Entwicklung widerspruchsfrei ergänzen: Die anhand der Faraday-Impedanz Z_F der H-Elektrosorption postulierte Existenz von Oxidschichten wird unabhängig von Z_F im Bereich der H-Elektrosorption durch parallelgeschaltete Doppelschichtimpedanzen Z_D bestätigt. Wie zu fordern ist, bleibt Z_D im Doppelschicht- und Oxidschichtbereich als einziges Impedanzelement neben R_L erhalten bzw. wird nach intensiver kathodischer Reduktion zu einer "herkömmlichen" Kapazität.

13.4. Aussagen zur Oberflächenrauigkeit

Bei gleichen Potentialen gemessene Doppelschichtkapazitäten dienen vielfach zur Bestimmung von Elektrodenoberflächen. Solange die Oberflächen hinreichend glatt sind und keine Oberflächenschichten vorliegen, kann die "wahre" Oberfläche a^+ proportional zur gemessenen Doppelschichtkapazität angesetzt werden. Nun sind an den untersuchten Platinelektroden Oxidschichten nachgewiesen. Der aus der komplizierten Doppelschichtimpedanz Z_D (69) erhaltene Parameter C_D wird sicher auch vom Aufbau der Schichten beeinflusst. Die Abschätzung einer auf den kleinsten, gemessenen Wert $C_{D,min}$ bezogenen relativen Oberflächenrauigkeit

$$r \approx C_D / C_{D,min} \quad (72)$$

setzt also voraus, daß Veränderungen von C_D wesentlich von der Oberfläche der Grenzschicht Festkörper/Elektrolyt bestimmt werden und eventuelle Veränderungen in der Oxidschicht außer acht gelassen werden dürfen.

In Tabelle 22 und Abb. 30 sind Parameter C_D und δ der Doppelschichtimpedanz nach wiederholten anodischen Pulsen dargestellt. Gültigkeit der Beziehung (72) vorausgesetzt, haben 9 anodische Pulse von je 30 s Dauer bei 1,8 V etwa eine Aufräuhung der Elektrodenoberfläche um den Faktor $r = 2$ zur Folge, etwa gleich der Aufräuhung durch schnelle zyklische Belastung zwischen H_2 - und O_2 -Entwicklung von 10 min Dauer.

Im Bereich der H-Elektrosorption ist die Beziehung (72) unabhängig nachprüfbar durch das zeitliche Abklingen von Adsorptions-Kapazitäten C , die nach (13) ebenfalls von der "wahren" Oberfläche a^+ abhängen. Quotienten C/C_D müssen bei Gültigkeit dieser einfachen Vorstellungen bei sonst gleichen Bedingungen konstant sein, was für nicht zu lange Zeit auch gilt. Anschaulich ist dies in Abschnitt 10.4. Abb. 17 dargestellt.

In verschiedenen Arbeiten [9,99] wurde vorgeschlagen, die "wahre" Oberfläche a^+ von Platinelektroden durch Vergleich der gemessenen H-Bedeckung mit der theoretisch möglichen Flächendichte der

H-Bedeckung aus kristallographischen Daten des Platingitters zu bestimmen.

Nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit zur H-Elektrosorption an Platin gelten einfache Beziehungen für die Bestimmung des H-Bedeckungsgrades aus Kapazitäten C streng nur bei Anwendbarkeit der einfachsten Modellvorstellung ohne Kopplung von H-Chemisorption mit Oxidumsatz.

Tabelle 22: Auswirkung vorausgehender anodischer Impulse oder zyklischer Belastung zwischen H_2 - und O_2 -Entwicklung auf Parameterwerte an Platinelektroden in sauren Lösungen

Teil 1: Einfluß wiederholter anodischer Pulse (30 s, 1,8 V) auf Pt/0,05 M H_2SO_4 + 0,5 M Na_2SO_4 , Spektren bei $U = 0,5$ V.

Teil 2: Einfluß zyklischer Belastung zwischen 0 und 1,8 V (10 min Dauer, $dU/dt = 10$ mV/s) auf Pt/0,5 M H_2SO_4 , Spektren bei $U = 0,9$ V gemessen

	Pulszahl	$\frac{R_L}{\Omega}$	Z_D	
			$C_D/\mu F$	$\delta / ^\circ$
Teil 1	0	0,92±0,06	45,2±4	9,9±2
	1	0,92±0,05	66,9±8	7,2±2,4
	2	0,92±0,06	73,4±4	7,2±1,4
	3	0,92±0,05	84,1±7,2	6,3±1,7
	4	0,90±0,05	89,0±4	6,3±1,4
	5	0,90±0,03	95,2±1	5,8±0,2
	6	0,91±0,04	96,6±5,5	5,8±1,1
	7	0,89±0,04	100,7±4	5,4±0,7
	8	0,86±0,03	103,8±2	5,4±0,4
	9	0,87±0,03	107,0±4	5,4±0,8
Teil 2	-	0,38±0,02	29,7±1,3	5,8±0,4
	-	0,45±0,02	69,1±1	4,6±0,4

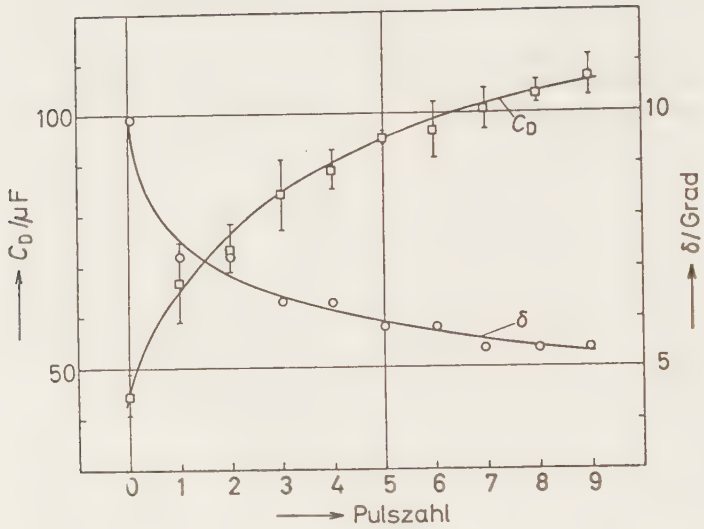


Abb. 30 Doppelschichtkapazität C_D und Verlustwinkel δ der Doppelschichtimpedanz Z_D an Pt/0,05 M H_2SO_4 + 0,5 M Na_2SO_4 bei $U = 0,5$ V nach anodischen Pulsen von jeweils 30 s Dauer bei 1,8 V.

14. Die Sauerstoffelektrode an Platin und Iridium

Ersatzschaltungen für die Impedanz der Sauerstoffelektrode sind für die vorliegende Arbeit von besonderer Bedeutung:

Erfahrungsgemäß ist sowohl die O_2 -Entwicklung als auch die O_2 -Reduktion stark gehemmt. Merkbare Umsätze treten erst bei großer Überspannung auf, weitab von Gleichgewichtspotentialen [80] der Reaktion



Die Reduktion von molekularem O_2 läuft daher als Nebenreaktion zur H-Elektrosorption im gleichen Potentialbereich ab. Impedanzelemente der O_2 -Reduktion sind nun als "Korrekturglieder" bei der Bestimmung von Parametern der H-Elektrosorption von Interesse, denn Spuren von O_2 sind auch in N_2 -gespülten Elektrolyten anwesend und werden nur sehr langsam durch Reduktion verbraucht. Darüberhinaus ist die intensive anodische Belastung wie sie zum Aktivieren von Elektroden angewandt wird zwangsläufig mit der Erzeugung von molekularem Sauerstoff verbunden. In vielen Fällen ist es nicht möglich, den erzeugten Sauerstoff vor der Messung der H-Elektrosorption "vollständig" durch Spülen mit Inertgas oder elektrochemische Reduktion zu entfernen.

14.1. Impedanzspektren an Pt und Ir bei Raumtemperatur

Das dynamische Verhalten der Sauerstoffelektrode - kathodische O_2 -Reduktion oder anodische O_2 -Erzeugung - kann an Pt und Ir mit der gleichen, einfachen Ersatzschaltung (Abb. 31) simuliert werden: Eine Warburg-Impedanz W' (Parameter A') in Serie mit einem Widerstand R' liegt parallel zu einer Doppelschichtimpedanz Z_D vom beschriebenen Typ (69) mit Verlustwinkel. R' und W' können zusammengefaßt als Faraday-Impedanz

$$Z' = R' + W'$$

der Sauerstoffelektrode bezeichnet werden.

Eine befriedigende Simulation der Impedanzspektren mit Z' und verlustfreien Doppelschichtkapazitäten ist weder an Pt noch an Ir möglich.

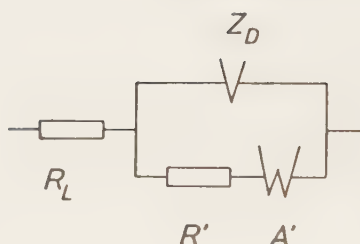


Abb. 31: Ersatzschaltung für die Impedanz der untersuchten Sauerstoffelektroden an Pt und Ir.

In Tabelle 23 sind Parameterwerte verschiedener Sauerstoffelektroden bei verschiedenen Potentialen im Bereich der Sauerstoffentwicklung und der Sauerstoffreduktion angegeben.

Anhand von Gleichströmen ist O_2 -Entwicklung nachweisbar an Platin ab etwa 1,6 V und an Iridium mit geringerer Überspannung ab etwa 1,4 V. Die Impedanzparameter R' und A' können bei diesen Potentialen aus den Spektren im Frequenzbereich $1 \text{ Hz} < f < 10 \text{ Hz}$ ermittelt werden; in den ausgewerteten Spektren mit 10 Hz als unterer Grenzfrequenz sind R' und A' jedoch erst bei etwas höheren Potentialen bestimmbar.

Bei Messungen zur O_2 -Reduktion war die Lösung mit Sauerstoff vom Partialdruck $p_{O_2} = 1 \text{ bar}$ gesättigt. Die Messungen erfolgten dann bei Potentialen $U > 0,35 \text{ V}$, wo H-Elektrosorption noch nicht stattfindet und in der Ersatzschaltung daher auch nicht berücksichtigt werden muß. Ein bei $U = 0,4 \text{ V}$ gemessener Strom $J = -425 \text{ mA}$ ist als "Diffusionsgrenzstrom" aufzufassen, demzufolge sich eine Nernstsche Diffusionsschichtdicke $\delta_N = 0,03 \text{ cm}$ für die ruhende Elektrode errechnet.

Typische Impedanzspektren von Pt- und Ir-Elektroden mit O_2 -Entwicklung sind in Abb. 32 enthalten; Impedanzspektren zur O_2 -Reduktion an Pt wurden bereits in Abschnitt 10.3. in Abb. 13 dargestellt.

Tabelle 23: Parameterwerte⁺ verschiedener Sauerstoffelektroden an Pt und Ir

Zeile 1-3: Anodische Sauerstoffentwicklung

Zeile 4 : Sauerstoffreduktion bei $p_{O_2} = 1$ bar

System	$\frac{U}{V}$	$Z'(O_2)$		Z_D		$\frac{J}{\mu A}$
		R'/Ω	$A/\Omega s^{-1/2}$	$C_D/\mu F$	$\delta/^\circ$	
Pt/0,5 M H_2SO_4	1,6	-	-	$71,5 \pm 1,3$	$4,6 \pm 0,4$	+7
	1,8	312 ± 2	< 5	$77,7 \pm 1$	$4,2 \pm 0,4$	+125
Pt/1 M NaOH	1,6	-	-	$42,5 \pm 1,6$	$4,4 \pm 0,7$	nicht
	1,8	433 ± 11	< 5	$45,7 \pm 0,1$	$4,1 \pm 0,6$	gemess.
Ir/0,05 M $H_2SO_4 + 0,5$ M Na_2SO_4	1,4	-	-	$142,4 \pm 1,3$	$5,6 \pm 0,2$	+0,5
	1,6	$28,9 \pm 0,2$	< 2	$173,1 \pm 7,5$	$5,0 \pm 0,3$	+770
Pt/0,05 M $H_2SO_4 + 0,5$ M Na_2SO_4	0,7	594 ± 45	≈ 200	$25,5 \pm 0,7$	$5,5 \pm 1,9$	-270
	0,4	$1,5 \cdot 10^3 \pm 70$	$3 \cdot 10^3 \pm 500$	$31,3 \pm 0,6$	$7,2 \pm 0,4$	-425

⁺ Die Lösungsmittelwiderstände R_L lagen, abhängig von Elektrolyt und Versuchsanordnung zwischen 0,5 und 1Ω .

14.2. Diskussion

Das für die vorliegende Arbeit wichtigste Ergebnis aus Impedanzmessungen im Potentialbereich der Sauerstoffelektrode ist wohl der Nachweis, daß sich Faraday-Impedanzen $Z'(O_2)$ der Sauerstoffreduktion und Faraday-Impedanzen Z_F der H-Elektrosorption nebeneinander bestimmen lassen. Dies wurde bereits bei den Ergebnissen zur H-Elektrosorption in Abschnitt 10.3 diskutiert. Im folgenden soll deshalb nur auf einige Meßergebnisse an Sauerstoffelektroden eingegangen werden.

Die Faraday-Impedanz Z' der Sauerstoffelektrode enthält nur 2 Impedanzelemente, ihre Zuordnung zu ablaufenden Prozessen ist deshalb einfach. Der Widerstand R ist dem Ladungsdurchtritt zuzuschreiben. Überspannungen sind, wie auch von anderer Seite [100] beobachtet, so wenig vom pH abhängig, daß z.B. die O_2 -Entwicklung in 0,5 M H_2SO_4 und 1 M NaOH bei gleichen Potential U mit etwa gleicher Geschwindig-

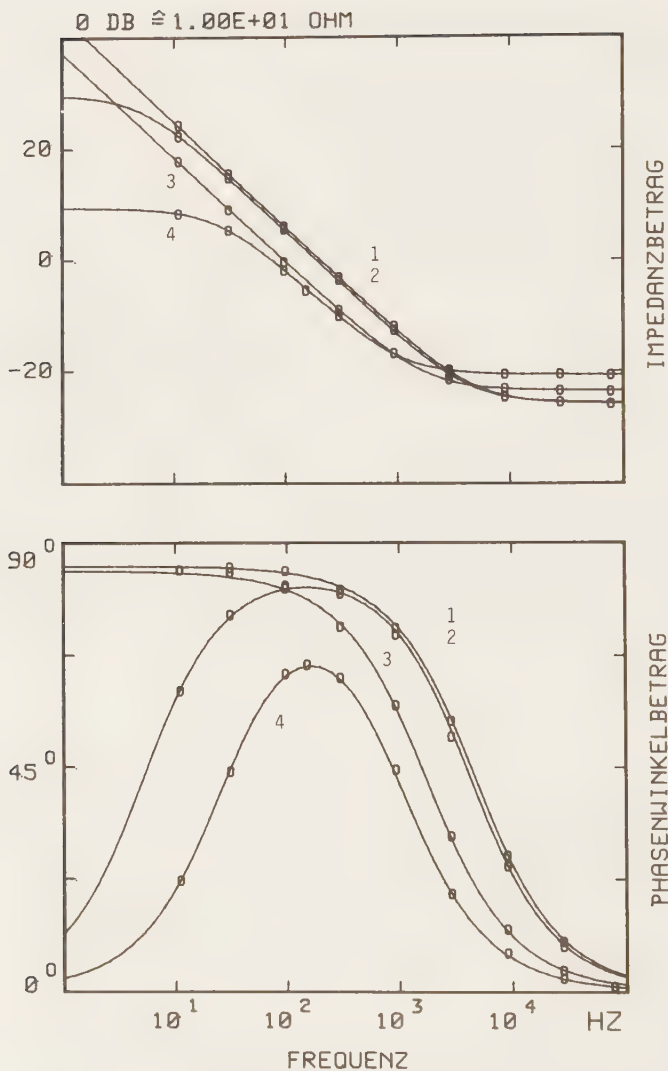


Abb. 32 Impedanzspektren im Potentialbereich der O_2 -Entwicklung
 Pt/ $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$: 1) $1,6 \text{ V}$ 2) $1,8 \text{ V}$
 Ir/ $0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$:
 $+0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$: 3) $1,4 \text{ V}$ 4) $1,6 \text{ V}$

keit abläuft.

R' läßt sich nicht in weitere Schaltelemente auflösen, was auch mit einer Ladungsübertragung "in einem Schritt" im Einklang ist. Es erscheint daher aussichtslos, mit Hilfe von Impedanzmessungen an den untersuchten Elektroden Mechanismen nachzuweisen, die Zwischenprodukte wie H_2O_2 oder Metalloxide erfordern.

Nach neuen Vorstellungen geschieht der Ladungsdurchtritt an der Sauerstoffelektrode durch Tunnelübergang von Elektronen über Energieniveaus von Oxidschichten, die dabei unverändert bleiben [101].

Die gefundene Verknüpfung von Doppelschicht-Impedanz Z_D und Faraday-Impedanz Z' würde dem nicht widersprechen. Vorstellungen [63,64] über das Zustandekommen der Realteile von Z_D durch Oxidschichten und die Parallelschaltung von Z' fordern geradezu, daß der Ladungstransfer über Oxidschichten hinweg abläuft (vgl. Abb. 31).

Der Verursacher der Warburg-Impedanz W' ist molekular im Elektrolyten gelöster Sauerstoff, was aus der Potentialabhängigkeit des Parameters

$$A' = q^{\pm} \cdot \nu \cdot RT / (z^2 F^2 \sqrt{D} c a) \quad (73)$$

nachweisbar ist. Beziehung (73) gilt auch bei fließendem Strom. Sie ergibt sich aus dem Gleichgewichtswert von A' in Beziehung (14) durch Einfügen von Korrekturfaktoren q^+ oder q^- . Nach Beziehung (49) nehmen q^+ und q^- höchstens Werte um 2 an.

Bei O_2 -Entwicklung über 1,8 V an Pt und über 1,6 V an Ir überschreitet die Konzentration des Sauerstoffs vor der Elektrode den Sättigungswert $c = 2 \cdot 10^{-3}$ mol/l [102] für $p_{O_2} = 1$ bar und es tritt Gasblasenbildung auf. A' wird, wie nach (73) zu erwarten, sehr klein gefunden und ist nicht mehr genau zu bestimmen.

Im Grenzstromgebiet der kathodischen O_2 -Reduktion wird die Konzentration von O_2 vor der Elektrode dagegen sehr klein und A' nach (73) sehr groß.

A n h a n g

15. Liste häufig verwendeter Symbole

A	Parameter der Warburg-Impedanz
a, a^+	Elektrodenoberflächen
C	Kapazität (Parameter einer Kapazitätanz)
c	Konzentration in einer Lösung
C_B	Adsorptionskapazität
C_D	Doppelschichtkapazität (Parameter einer Doppelschichtimpedanz Z_D)
C_P	"Parallelkapazität"
C_S	"Serienkapazität"
D	Diffusionskonstante
F	Faraday-Konstante
f	Frequenz eines Wechselstroms oder einer Wechselspannung
i	Imaginäre Einheit
J	Elektrischer Strom oder Flußdichte einer Spezies
j	Elektrische Stromdichte
j_0	Austauschstromdichte
j^0	Standardaustauschstromdichte
k	Geschwindigkeitskonstante
p	Verlustfaktor der Doppelschichtimpedanz Z_D
q	Elektrische Ladung
R	Realteil der Impedanz Z oder Durchtrittswiderstand
r	Relative Oberflächenrauigkeit oder Kreistradius
R_L	Lösungsmittelwiderstand
R_P	"Parallelwiderstand"
R_S	"Serienwiderstand"
RT	Produkt aus der Gaskonstanten R und der absoluten Temperatur T
S	Symbol für eine nicht identifizierte chemische Substanz
t	Zeit
U	Spannung oder Potential einer Elektrode gegen eine reversible $H^+/H_2(Pt)$ -Elektrode im gleichen Elektrolyten
u	Reduziertes Potential
V	Periodische Variable
v	Reaktionsgeschwindigkeit
W	Warburg-Impedanz
X	Imaginärteil der Impedanz Z

Z	Impedanz
Z_C	Kapazität
Z_D	Doppelschichtimpedanz
Z_F	Faraday-Impedanz der H-Elektrosorption
z	Durchtrittsladungszahl
α	Durchtrittsfaktor in anodischer Richtung
β	Unbekannter Faktor, Γ Flächendichte von Oberflächenplätzen
δ	Verlustwinkel der Doppelschichtimpedanz Z_D
δ_N	Nernstsche Diffusionsschichtdicke
ϵ	Dielektrizitätskonstante
θ	Bedeckungsgrad
ν	Stöchiometrischer Faktor
ζ	Spezifischer Widerstand oder Eindring-Tiefe einer Konzentrationswelle
τ	Zeitkonstante
φ	Phasenwinkel
ω	Kreisfrequenz

16. Literaturverzeichnis

- [1] A.N. Frumkin in "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering" Vol. 3, ed. P. Delahay, Interscience, New York 1963, Chap. 5.
- [2] R. Woods in "Electroanalytical Chemistry", Vol. 9, ed. A.J. Bard, Dekker, New York 1976.
- [3] P. Dolin und P. Ershler, Acta Physiochim. URSS 13 (1940) 747.
- [4] A. Eucken und B. Weblus, Z. Elektrochem. 55 (1951) 114.
- [5] E. Wicke und B. Weblus, Z. Elektrochem. 56 (1952) 169.
- [6] M. Breiter, H. Kammermaier und C.A. Knorr, Z. Elektrochem. 60 (1956) 37.
- [7] M. Breiter, H. Kammermaier und C.A. Knorr, Z. Elektrochem. 60 (1956) 119.
- [8] T. Ohsaka, Y. Sawada und T. Yoshida, J. Electrochem. Soc. 123 (1976) 1339.
- [9] F. Richter, Diplomarbeit Erlangen 1974; H. Göhr und F. Richter, Ber. Bunsenges. 79 (1975) 1159.
- [10] S.H. Glarum und J.H. Marshall, J. Electrochem. Soc. 126 (1979) 424.
- [11] T. Biegler, J. Electrochem. Soc. 116 (1969) 1131.
- [12] M. Breiter, H. Kammermaier und C.A. Knorr, Z. Elektrochem. 60 (1956) 454.
- [13] M. Breiter, C.A. Knorr und W. Völkl, Z. Elektrochem. 59 (1955) 681.
- [14] H. Dietz und H. Göhr, Electrochim. Acta 8 (1963) 343.
- [15] F.G. Will und C.A. Knorr, Z. Elektrochem. 64 (1960) 258.
- [16] F.G. Will, J. Electrochem. Soc. 112 (1965) 451.
- [17] V.S. Bagotski, Yu. B. Vassiliev und I.I. Pyshnograeva, Electrochim. Acta 16 (1971) 2141.
- [18] H. Angerstein-Kozłowska, W.B.A. Sharp und B.E. Conway in Proc. Symposium on Electrocatalysis, ed. M. Breiter (The Electrochemical Society, 1974) S. 94.
- [19] M. Nakamura und H. Kita, J. Electroanal. Chem. 68 (1976) 49.
- [20] Ph. N. Ross, J. Electroanal. Chem. 76 (1977) 139.
- [21] M. Breiter, Electrochim. Acta 7 (1962) 25.
- [22] A. Capon und R. Parsons, J. Electroanal. Chem. 39 (1972) 275.
- [23] R.S. Nicholson und J. Shain, Anal. Chem. 36 (1964) 706.
- [24] J.M. Saveant und E. Vianello, Electrochim. Acta 12 (1967) 629.
- [25] J.C. Huang, W.E. O'Grady und E. Yeager, J. Electrochem. Soc. 124 (1977) 1732.

- [26] Yu.M. Tyurin, G.N. Afon'shin, G.F. Volodin und V.E. Goncharuk, *Elektrokhim.* 6 (1970) 1854.
- [27] R. Woods in "Electroanalytical Chemistry", Vol. 9, ed. A.J. Bard, Dekker, New York 1976, S. 120.
- [28] U. Tietze und Ch. Schenk in "Halbleiter-Schaltungstechnik", Springer, Berlin 1978.
- [29] H. Göhr und W. Meißner, *Z. physik. Chem. N.F.* 93 (1974) 217.
- [30] W. Meißner, Diss. Erlangen 1974, S. 90-92.
- [31] H. Göhr, unveröffentlicht.
- [32] C.A. Schiller, Diss. Erlangen 1980
- [33] E. Warburg, *Ann. Physik* 6 (1901) 125; F. Krüger, *Z. physik. Chem.* 45 (1903) 1; H. Gerischer, *Z. Physik. Chem.* 198 (1951) 286.
- [34] D. Wabner, Habilitationsschrift München, 1971
- [35] H. Gerischer, *Z. physik. Chem. NF* 1 (1954) 278.
- [36] C.A. Schiller, Diplomarbeit Erlangen 1974.
- [37] J.B. Holbrook in "Laplace-Transformationen", Vieweg, Braunschweig 1970, S. 11.
- [38] V.B. Levich in "Physicochemical Hydrodynamics", Prentice Hall, New York 1962.
- [39] C. Deslouis, I. Epelboin, M. Keddam und J.C. Lestrade, *J. Electroanal. Chem.* 28 (1970) 57.
- [40] K.J. Euler, *Metalloberfläche* 25 (1971) 13.
- [41] Yu.V. Pleskov und V.Yu. Filinovskii, in "The Rotating Disc Elektrode", Consultants Bureau, New York 1976.
- [42] H.J. Raithel, Diss. Erlangen 1975, S. 117.
- [43] H.W. Nürenberg und G. Wolf, *Chemie-Ingenieur-Technik* 37 (1965) 977 und 38 (1966) 160.
- [44] D.J.G. Ives und F.R. Smith in "Reference Electrodes", ed. D.J.G. Ives und G.J. Janz, Academic Press, New York 1961, S. 405.
- [45] G.J. Janz in "Reference Electrodes", ed. D.J.G. Ives und G.J. Janz, Academic Press, New York 1961, S. 179.
- [46] D.J.G. Ives in "Reference Electrodes", ed. D.J.G. Ives und G.J. Janz, Academic Press, New York 1961, S. 335.
- [47] G.J. Hills und D.J.G. Ives in "Reference Electrodes", ed. D.J.G. Ives und G.J. Janz, Academic Press, New York 1961, S. 91.
- [48] Gmelius Handbuch der anorganischen Chemie 34, 8. Auflage, Teil A2, S. 585.
- [49] W.J. Hamer und D.N. Craig, *Z. Elektrochem. Soc.* 104 (1957) 206.

- [50] H. Göhr und M. Mirnik, unveröffentlicht.
- [51] J.P. Hoare, J. Electrochem. Soc. 109 (1962) 858.
- [52] S. Schuldiner und R.M. Roe, J. Electrochem. Soc. 110 (1963) 1142.
- [53] D.A.J. Rand und R. Woods, J. Electroanal. Chem. 47 (1973) 353.
- [54] H. Wroblowa, M.L. Rao, A. Damjanovic und O.M. Bockris, J. Electroanal. Chem. 15 (1967) 139.
- [55] T. Erdey-Gruz und M. Volmer, Z. physik. Chem. A 150 (1930) 203.
- [56] D'Aus-Lax, Bd. 1.3. Auflage, S. 1205, Springer, Berlin 1967.
- [57] A. Güntherschulze und W. Bär, Z. Elektrochem. 44 (1938) 353.
- [58] R. und H. Gerischer, Z. physik. Chem. NF 6 (1956) 178.
- [59] K.J. Vetter in "Elektrochemische Kinetik", Springer, Berlin 1961, S. 188-193.
- [60] K. Mund, Siemens Forsch.- und Entwickl. Ber. 4 (1975) 68.
- [61] W. Lorenz, Z. Nautrfoschg. 9a (1954) 716; W. Lorenz, Z. physik. Chem. NF 19 (1959) 377.
- [62] M. Fleischmann, S.K. Rangarajan und H.R. Thirsk, Trans. Faraday Soc. 63 (1967) 1240, 1251.
- [63] L. Young, Trans. Faraday Soc. 51 (1955) 1250.
- [64] A.I. Sotnikov et al, Elektrokhim. 9 (1973) 121.
- [65] K.J. Vetter und D. Berndt, Z. Elektrochem. 62 (1958) 378.
- [66] S.W. Feldberg, C.G. Enke und C.E. Bricker, J. Electrochem. Soc. 110 (1963) 826.
- [67] R. Woods in "Electroanalytical Chemistry", Vol. 9, ed. A.J. Bard, Dekker, New York 1976, S. 11-20.
- [68] S. Shibata, Electrochim. Acta 17 (1972) 395.
- [69] A.N. Chemodanov, Ya.M. Kolotyarkin und M.A. Dembrovskii, Elektrokhim. 6 (1970) 460.
- [70] D.C. Johnson, D.T. Napp und S. Bruckenstein, Electrochim. Acta 15 (1970) 1493.
- [71] D.A.J. Rand und R. Woods, J. Electroanal. Chem. 35 (1972) 209.
- [72] Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol. 3, Pergamon, Oxford 1973.
- [73] W. Lorenz, Z. physik. Chem. 244 (1969) 65.
- [74] H. Jehring in "Elektrosorptionsanalyse mit der Wechselstrompolarographie", Akademie Verlag, Berlin 1974, S. 82-105.
- [75] H. Göhr, Ber. Bunsenges. 77 (1973) 852.
- [76] S. Schuldiner und Th.B. Warner, J. Electrochem. Soc. 112 (1965) 212; J.P. Hoare, J. Electrochem. Soc. 125 (1978) 1768.
- [77] L. Müller, J. Electroanal. Chem. 13 (1967) 275.

- [78] F.C. Anson, J. Am. Chem. Soc. 81 (1959) 1554.
- [79] D.A.J. Rand und R. Woods, J. Electroanal. Chem. 55 (1974) 375.
- [80] G.N. Lewis und M. Randall, J. Am. Chem. Soc. 36 (1914) 1969.
- [81] F.G. Will und C.A. Knorr, Z. Elektrochem. 64 (1960) 270.
- [82] P. Pluschke, Diplomarbeit Erlangen 1976.
- [83] H. Göhr und F. Richter, 4th Symposium of the Electrochemical Section of the Polish Chemical Soc., Warschau 1977.
- [84] D.N. Buckley und L.D. Burke, Trans. Faraday Soc. 71 (1975) 1447.
- [85] W.M. Latimer, Oxidation Potentials, Prentice Hall, Inc. Englewood Cliffs, New York 1961, S. 295.
- [86] M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Pergamon Press, Oxford 1966.
- [87] P. Winkel und D.G. de Groot, Philips Res. Repts. 13 (1958) 489.
- [88] J. Chavillier und R. Pineaux, C.R. Acad. Sc. Paris 260 (1965) 891.
- [89] R.L. Meirhaege, E.C. Dutoit, F. Cardon und W.P. Gomes, Electrochim. Acta 21 (1976) 39.
- [90] J.N. Balaschowa, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 103 (1955) 639.
- [91] S. Gilman in "Electroanalytical Chemistry, Vol. 2, ed. A.J. Bard, Dekker New York 1967, S. 111-192.
- [92] J.D. Zerbino, N.R. de Tacconi und A.J. Arvia, J. Electrochem. Soc. 125 (1978) 1266.
- [93] S. Gottesfeld und J.D.E. McIntyre, J. Electrochem. Soc. 126 (1979) 742.
- [94] C.C. Schubert, C.L. Page und B. Ralph, Electrochem. Acta 18 (1973) 33.
- [95] J. Horkans und M.W. Shafer, J. Electrochem. Soc. 124 (1977) 102.
- [96] K. Nagel und H. Dietz, Electrochim. Acta 4 (1961) 1.
- [97] M. Becker und M. Breiter, Z. Elektrochem. 60 (1956) 1080; K. Franke, C.A. Knorr und M. Breiter, Z. Elektrochem. 63 (1959) 226.
- [98] N. Müller, Diss. Erlangen 1980.
- [99] T. Biegler, D.A.J. Rand und R. Woods, J. Electroanal. Chem. 29 (1971) 269.
- [100] J.O.M. Bockris und A.K.S. Hug, Proc. Roy. Soc. A 237 (1956) 277.
- [101] K.J. Vetter und J.W. Schultze, Berl. Bunsenges. 77 (1973) 945; J.W. Schultze und K.J. Vetter, Electrochim. Acta 18 (1973) 889.
- [102] D'Ans-Lax, Bd. 1, 3. Auflage, S. 1205, Springer, Berlin 1967.
- [103] H. Göhr und F. Richter, Z. physik. Chem. NF, im Druck.
- [104] H. Göhr und F. Richter, in Vorbereitung.

L e b e n s l a u f

Franz Robert R i c h t e r

- 1.7.1945 in Treppendorf (Kreis Bayreuth) geboren,
Eltern: Andreas und Maria Richter
- 1951-1955 Volksschule in Erlangen
- 1955-1964 Besuch des Ohm-Gymnasiums (mathem.-naturw.) in Erlangen,
abgeschlossen mit dem Reifezeugnis
- 1964-1966 Wehrdienst
- 1966 Beginn des Chemiestudiums an der Universität Erlangen
(28.10.1966)
- 1969 Diplom-Chemiker-Vorprüfung
- 1972 Mündliche Diplomhauptprüfung
- 1974 Abschluß der Diplomarbeit (Diplomzeugnis vom 16.2.1974,
Erlangen).
Beginn der Promotion bei Prof. Dr. H. Göhr, Institut für
Physikalische und Theoretische Chemie, Universität
Erlangen, Abteilung Elektrochemie
- seit 1974 verheiratet (30.8.1974) mit Christiane Richter,
geb. von Bernus
- seit 1976 Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle
- 1978 Geburt eines Sohnes, Andreas Richter (8.9.1978)

